PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 17. 1. September 1907. 8. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 18 am 2. September 1907.

INHALT.

Originalmitteilungen:

G. Hoffmann, Ionenbeweglichkeit und Wertigkeit von Thorium X. S. 553.

J. C. Mc. Lennan, Die Radioaktivität des Bleies und anderer Metalle. S. 556.

B. B. Boltwood, Über die Radioaktivität von Thoriumsalzen. S. 556.

K. Przibram, Über die Kondensation von Dämpfen in ionisierten Gasen. S. 561.

W. Eickhoff, Über das Sprühen von Kondensatoren. S. 564.

S. Tereschin u. A. Georgiewsky, Über die Elektrisierung des menschlichen Körpers bei einigen Bewegungen. S. 569.

M. Born u. E. Oettinger, Variationsprinzipe der Wärmetheorie. S. 572.

J. Stark u. F. Giesel, Die Lichtemission von Luft und Helium unter dem Einfluß der α-Strahlen. S. 580.

Besprechungen:

W. Felgenträger, Theorie, Konstruktion und Gebrauch der feineren Hebelwage. S. 584.

H. Hahn, Physikalische Freihandversuche. S. 584.

W. Ramsay, Die Gase der Atmosphäre und die Geschichte ihrer Entdeckung. S. 584.

Abhandlungen des Standard-Bureau. II. S. 584.

Smithsonian-Institution, Jahresbericht 1905. S. 584.

Tagesereignisse. S. 584.

Personalien. S. 584.

Gesuche. S. 584.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Ionenbeweglichkeit und Wertigkeit von Thorium X.

Von G. Hoffmann.

Wenn ein Elektrolyt mit der örtlich variierenden Konzentration γ nicht in reinem Wasser diffundiert, sondern in einer Lösung, die in überall gleichmäßiger Konzentration c einen andern Elektrolyten enthält, der mit dem ersten ein gemeinsames Ion z. B. das Anion besitzt, so entspricht die Diffusionsgeschwindigkeit mit abnehmendem Verhältnis $\frac{\gamma}{c}$ immer mehr der Beweglichkeit des Kations. Das Kation wird durch den gleichionigen Zusatz von den elektrischen Fesseln, die Anion und Kation zu gleicher Wanderung zwingen, befreit. Dieses Verhalten ergibt sich als Folgerung der von Nernst aufgestellten Theorie der Diffusion von Elektrolyten. Abegg und Bose[1]) haben die geltenden Formeln entwickelt und durch qualitative Versuche bestätigt.

In der Diffusion radioaktiver Substanzen haben wir eine hier einzuordnende Erscheinung. In einer Lösung von Thorium X mit einer durch Strahlungsmessungen auf elektrischem Wege bequem meßbaren Konzentration γ in destilliertem Wasser besitzen die unvermeidlichen verunreinigenden Salze eine solche Konzentration c, das $\frac{\gamma}{c}$ sicher kleiner als 0,001 ist. Da nun bei der bekannten Herstellungsart von Thorium X-Lösungen — Entfernung des Thoriums aus einer Thornitratlösung durch Fällung mit Ammoniak, Eindampfen des Filtrates und Fortdestillieren der flüchtigen Ammoniumsalze, Aufnehmen der aktiven Reste mit Wasser — durchaus endliche, sichtbare Substanzmengen verunreinigend in Lösung gehen, so wird $\frac{\gamma}{c}$ noch erheblich unter der obigen Schätzung zurückbleiben. Wir erhalten so die Berechtigung, wenn die Erfahrung die elektrolytische Natur des Thorium X bestätigt, auf Grund der Nernstschen Theorie aus der Diffusionsgeschwindigkeit des Thorium X, wie ich sie im vergangenen Jahr bestimmt habe[1]), die Beweglichkeit des Ions Thorium X zu berechnen. Lassen wir nun unsere Substanz an einer Elektrolyse teilnehmen, so bewegt die elektrische Kraft sie proportional der Ionenladung und der Beweglichkeit. Meine Versuche, diese Verschiebung zu messen, ergeben, daß das Thorium X als einwertiges Kation in der Lösung zu vermuten ist.

Für den radioaktiven Teil der Aufgabe, d. h. für die möglichst zuverlässige Messung des Gehaltes einer Lösung an Thorium X, ist es wegen der schwankenden Emanationsentwicklung untunlich, die von der Oberfläche der Lösung in flacher Schale ausgehende direkte Strahlung als Maß zu benutzen. Sehr bewährt hat sich dagegen, die unter bestimmten, stets möglichst gleichen Bedingungen erzeugten induzierten Aktivitäten der Beobachtung zugrunde zu legen.

Der benutzte Aktivierungsapparat ist in Fig. 1 im Querschnitt gezeichnet: auf einer ebenen zur Erde abgeleiteten Metallplatte G

1) Zeitschr. für physik. Chemie **30**, 545, 1899.

1) Ann. d. Phys. **21**, 239, 1906.

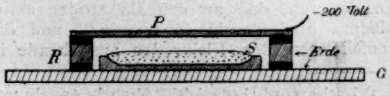


Fig. 1.

steht das runde Schälchen S von etwa 4 cm Durchmesser aus Messing. Es ist mit einem schützenden Paraffinüberzug versehen. 4 ccm der zu prüfenden Lösung werden in das Schälchen gefüllt, so daß die Flüssigkeit mit flacher Kuppe hervorragt. Um das Schälchen liegt ein Gummiring, auf diesem ein geerdeter Messingring, von einem zweiten Gummiring bedeckt; zu oberst liegt die ebene Messingplatte P. An P wird eine negative Spannung gelegt. Durch ein über P brennendes Gasflämmchen wird P auf einer etwas höheren Temperatur gehalten, so daß sich keine Feuchtigkeit niederschlagen kann.

In dem flachen geschlossenen Raum wird sich eine gleichmäßige der Thorium X-Konzentration entsprechende Emanationsdichte herstellen und alle im Raum entstehenden Thorium A-Teilchen werden durch Wirkung des elektrischen Feldes auf P niedergeschlagen. Die Aktivierung wird 12 Stunden lang fortgesetzt. Aus den Zerfallskonstanten für Thorium A und B berechnet sich für 12 stündige Expositionszeit eine fast konstante Aktivität in der ersten Stunde nach Beendigung der Aktivierung, was das Experiment bestätigt. Gemessen wurde mit einem Elektroskop von Günther & Tegetmeyer mit aufgesetzter Ionisierungskammer und feinem Okularmikrometer ausgerüstet, welches die meist sehr geringen Aktivitäten mit genügender Genauigkeit in $^1/_4$ bis $^1/_2$ stündiger Messung feststellen ließ.

Von den beschriebenen Aktivierungsapparaten standen mir drei zur Verfügung; möglichst gleich gearbeitet, gaben sie bei einer Kontrollmessung mit Teilen derselben Lösung gefüllt um $1^1/_2$ Proz. vom Mittel abweichende Werte. Die Proportionalität zwischen Plattenaktivität und Thorium X-Konzentration wurde durch Verdünnungsmessungen geprüft. Vor jedem neuen Versuch wurden Platten und Schalen sorgfältig gereinigt und die vollständige Entfernung aktiver Reste am Elektroskop konstatiert.

Die elektrochemische Seite des Problems versuchte ich zunächst so zu lösen, daß ich eine Thorium X-Lösung gelegentlich mit Zusatz eines andern Elektrolyten in einem wellenförmigen Glasrohr elektrolysierte. Obwohl die Messungen einen deutlichen Zuwachs des an der Kathode befindlichen Lösungsteiles zeigten, genügte mir doch die Übereinstimmung der Resultate nicht. Störungen konnten bedingt sein dadurch, daß an den Elektroden aktive Substanz niedergeschlagen wurde[1]), und daß ebenfalls von den Elektroden ausgehende im Laufe der Elektrolyse sich bildende Dichtigkeitsunterschiede Zirkulationsströme in der Lösung hervorriefen. Ich habe dann den in Fig. 2 gezeichneten Apparat verwandt. Die

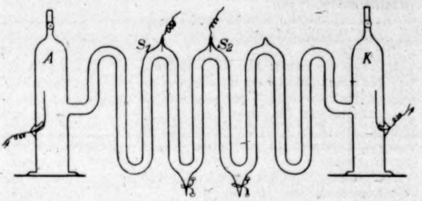


Fig. 2.

Elektroden befinden sich in den weiten, oben mit Hahnschluß versehenen Glasröhren A und K, welche durch ein gewundenes und mit Ansätzen und Quetschhähnen versehenes Rohr von 5 mm innerem Durchmesser verbunden sind. Von den zwei nach demselben Prinzip gebauten Apparaten besaß der eine vier, der andere zehn aneinander gereihte U-Stücke von je 31,0 cm Rohrlänge.

Die Anode stand mit einem Kupferblech in Verbindung, so daß während des Stromdurchganges von 1—3 Milliampere beim Versuch Kupfer in Lösung ging, die Kathode wurde von Kupfersulfatlösung umspült, aus der Kupfer niedergeschlagen wurde; gasförmige Zersetzungsprodukte würden in die gewundenen Teile diffundieren und durch Bläschenbildung den Strom unterbrechen. Das enge Glasrohr wurde dann von beiden Seiten her mit einer Kupfersulfat- oder Ammoniumnitratlösung gefüllt bis zu dem zwischen S_1 und S_2 gelegenen Bogen. In diesen wurde die Thorium X-haltige Lösung durch den unteren Ansatz eingesogen. Alle Lösungen waren auf die gleiche Leitfähigkeit abgeglichen, so daß nach Anlegung der Spannung, die von Hochspannungsakkumulatoren geliefert wurde, entlang des ganzen Rohres ein gleichmäßiges Potentialgefälle bestand, dessen Größe aus der zwischen den Sonden S mit dem Kompensationsapparat gemessene Spannung abgeleitet wurde. Planmäßig sollten nun die Thorium X-Teilchen sich in geschlossenem Zuge in Bewegung setzen und sich proportional mit Spannungsgefälle und Zeit verschieben. Bezeichnet l die Länge eines U-Stückes und wird die Elektrolyse so lange fortgesetzt, bis die Verschiebung gleich $\frac{l}{2}$ ist, so sollten die aus dem zwischen $S_1 S_2$ gelegenen Bogen und dem nach der Kathode zu folgendem Bogen abgelassenen Lösungen gleiche Konzentration von der halben Größe

1) Rutherford, Radioaktivität (deutsche Ausgabe 1907) S. 323.

der ursprünglichen Lösungskonzentration besitzen. Wird die Ionenwanderung zu einem früheren oder späteren Zeitpunkt unterbrochen, so läßt sich aus dem Verhältnis der Konzentrationen auf die Größe der Verschiebung schließen.

Um ein Bild von der Art der Berechnung und der Beobachtungsgenauigkeit zu geben, führe ich das Zahlenmaterial eines willkürlich herausgegriffenen Versuches an.

I. Protokoll der Elektrolyse.

Zeit in Stunden	Strom in Milliampere	Spannung zwischen S_1 und S_2 in Volt	Temperatur
0,10	1,83	47,0	12,4
0,40	1,85	47,5	12,4
1,85	1,82	47,5	12,3
5,30	1,82	47,9	12,0

Gesamtdauer des Stromdurchganges 5,35 Stunden. Die Strom- und Spannungsmessungen zeigen, daß wesentliche Veränderungen der Leitfähigkeit nicht eingetreten sind.

II. Messung der Konzentrationen.

Es wurden drei Platten P_I, P_{II}, P_{III} mit der ursprünglichen Lösung, der Lösung im Bogen S_1S_2 und dem nach der Kathode zu gelegenen Bogen während der nächsten zwölf Stunden nach Beendigung der Elektrolyse aktiviert, und in der dem Schluß der Aktivierungszeit folgenden Stunde gemessen. Die erzeugten Aktivitäten ergeben sich als Differenz des beobachteten Sättigungsstromes mit und ohne Präparat:

$$P_I = 0{,}412 - 0{,}028 = 0{,}384$$
$$P_{II} = 0{,}340 - 0{,}028 = 0{,}312$$
$$P_{III} = 0{,}159 - 0{,}028 = 0{,}131.$$

Die Konzentrationen des Thorium X in den Lösungen sind den Zahlen der letzten Kolumne proportional zu setzen.

III. Berechnung der Verschiebung.

Bezeichnet S die Verschiebung in cm in der Stunde, beim Potentialgradienten 1, V die zwischen den Sonden gemessene Spannung, l die Länge eines U-Schenkels, t die Dauer der Elektrolyse, c die ursprüngliche, c' die Konzentration im Schenkel $S_1 S_2$, c'' die Konzentration im zur Kathode folgenden Schenkel, so bestehen die Gleichungen:

$$c'l = cl - S \cdot \frac{V}{l} \cdot t \cdot c$$
$$c''l = S \cdot \frac{V}{l} \cdot t \cdot c$$

aus denen die Beziehung folgt:

$$c' + c'' = c.$$

Diese Bedingung ist bei den Versuchsdaten nur angenähert erfüllt; durch Mittelbildung für c erhalten wir die drei Konzentrationen

$$c = 0{,}413$$
$$c' = 0{,}312$$
$$c'' = 0{,}131$$

S berechnet sich dann aus dem Ansatz:

$$S = \frac{l^2}{2V \cdot t}\left(1 + \frac{c'' - c'}{c}\right)$$
$$= 1{,}06 \text{ für } 12^0 \text{ Temperatur}$$
$$= 1{,}20 \text{ für } 18^0 \quad „$$

wenn angenommen wird

$$S_t = S_{18}(1 + 0{,}02(t - 18)).$$

Mit der beschriebenen Anordnung habe ich zehn Elektrolysen ausgeführt, dabei den Potentialgradient von 1 bis 3 Volt pro cm variiert (die Leitfähigkeit war mäßig ($k \cdot 10^4 = 50$ bis 100)) und die Dauer einer Elektrolyse zwischen 2 und 12 Stunden gewählt. Die Lösung in dem Bogen nach der anodischen Seite erwies sich innerhalb der Meßfehler als inaktiv. Die Konzentration im kathodischen Bogen lieferte im Verein mit der gleichzeitigen Messung der ursprünglichen Konzentration und der Restkonzentration im Mittelbogen Werte für die Verschiebung zwischen 5 und 20 cm. Da für die Berechnung nur relative Konzentrationen erforderlich sind, brauchen an den Beobachtungsdaten keine Korrektionen wegen Zerfall der radioaktiven Substanz angebracht zu werden.

Für die Ionenbeweglichkeit, ausgedrückt in cm pro Stunde bei einem Potentialabfall von einem Volt auf den cm, berechnen sich für eine Temperatur von 18^0 Zahlen, welche zwischen 0,80 und 1,20 eingeschlossen liegen. Lang ausgedehnte Elektrolysen mit starken Verschiebungen liefern die kleinen Werte; bei ihnen machen sich offenbar Zirkulationen der Lösung besonders bemerklich, die wohl für die Größe des Fehlerintervalles verantwortlich zu machen sind.

Aus dem Diffusionskoeffizienten von Thorium X: $K = 0{,}504$ cm²/Tag bei 10^0 berechnet sich nach der Nernstschen Theorie die Ionenbeweglichkeit bei 10^0 zu 0,86 cm in der Stunde bei 1 Volt pro cm, bei 18^0 zu 1,03 cm in der Stunde unter der Annahme der Einwertigkeit des Thorium X-Ions. Ein Vergleich dieser Zahl mit dem aus den Elektrolysen berechneten Intervall läßt diese Annahme als richtig vermuten.

Die Arbeit ist ausgeführt auf Anregung von Prof. W. Kaufmann, der mich auch bei der Durchführung mit freundlichem Ratschlag unterstützte.

Bonn, 20. Juli 1907.

(Eingegangen 12. Juli 1907.)

Die Radioaktivität des Bleies und anderer Metalle.

Von J. C. Mc Lennan.

Im physikalischen Laboratorium zu Toronto sind kürzlich einige Versuche über die natürliche Leitfähigkeit der in Gefäßen aus verschiedenen Metallen eingeschlossenen Luft angestellt worden. Im Verlaufe dieser Untersuchungen wurden erhebliche Abweichungen zwischen den mit verschiedenen Bleiproben erhaltenen Ergebnissen beobachtet. Die niedrigste Leitfähigkeit, die in Luft beobachtet wurde, welche von diesem Metall eingeschlossen war, entsprach einer durchschnittlichen Erzeugung von 23 Ionen auf 1 cm^3 in der Sekunde, und die höchste einer Erzeugung von 160 Ionen auf 1 cm^3 in der Sekunde. Der niedrigste bisher verzeichnete Wert für Blei scheint der zu sein, den Eve in seiner Mitteilung im Phil. Mag. vom September 1906 erwähnt. Er gibt dort für die mit diesem Metall erhaltene Zahl den Wert von 96 Ionen auf 1 cm^3 in der Sekunde an.

Die Bleiprobe, welche die eben erwähnte niedrige Aktivität aufwies, war ein Blech, welches nahezu 30 Jahre lang im Laboratorium als Bekleidung eines Kastens gedient hatte.

Bei Benutzung von Behältern aus Zink und Aluminium ergab sich, daß in der darin eingeschlossenen Luft im Durchschnitt 15 Ionen pro Sekunde im Kubikzentimeter erzeugt wurden.

Es wurden Messungen mit γ-Strahlen von Radium über die Ionisierung angestellt, die in Luft erzeugt wurde, welche in einem Zylinder aus Blei eingeschlossen war, und zwar erstens, wenn der Zylinder unausgekleidet war, und zweitens, wenn er mit dünnem Aluminiumblech ausgekleidet war. Dabei wurde die Absorption gebührend berücksichtigt. Aus diesen Messungen ergab sich, daß die von den γ-Strahlen herrührende Ionisierung in einem Bleizylinder halb so groß war wie die mit der erregten Sekundärstrahlung erhaltene. Dagegen ergab sich bei Verwendung eines Aluminiumzylinders, daß die durch die Sekundärstrahlung hervorgerufene Ionisierung angenähert halb so groß war wie die von den γ-Strahlen erzeugte. Unter der Annahme, daß diese Ergebnisse für die durchdringungskräftige Strahlung von der Erde her gültig sind, folgt daraus, daß seitens dieser Strahlung in freier Luft durchschnittlich 9 Ionen auf jedes Kubikzentimeter in der Sekunde erzeugt werden. Es folgt weiter, daß der Unterschied zwischen der bei Benutzung des Aluminiumzylinders beobachteten natürlichen Ionisierung in Luft, nämlich 15 Ionen im cm^3 in der Sekunde, einerseits und der bei Verwendung des am schwächsten aktiven Bleies gefundenen, nämlich 23 Ionen auf 1 cm^3 in der Sekunde, andererseits, daß dieser Unterschied vollständig aus Verschiedenheiten in der in den beiden Metallen erregten Sekundärstrahlung erklärt werden kann. Dieses Ergebnis, im Zusammenhang mit den in der Leitfähigkeit der in Gefäßen aus verschiedenen Bleisorten eingeschlossenen Luft beobachteten Unterschiede, deutet darauf hin, daß die hohe Aktivität, welche man für gewöhnlich am Blei beobachtet, von der Anwesenheit aktiver Verunreinigungen im Blei herrührt, und nicht von dem Vorhandensein irgendwelcher dem Metall eigentümlichen Aktivität. Im Zusammenhang hiermit ist es von Interesse, darauf hinzuweisen, daß es vor kurzem Elster und Geitel gelungen ist, aus dem käuflichen Bleioxyd und aus einer Bleisorte eine aktive Substanz abzuscheiden, welche sich ihrer Ansicht nach möglicherweise als Radium *F* erweisen dürfte (siehe diese Zeitschr. **7**, 841, 1906 und **8**, 273, 1907).

Bei dem oben beschriebenen Versuche wurden die Messungen mit einem empfindlichen Quadrantenelektrometer an Luft angestellt, welche in zylindrischen Gefäßen von 60 cm Höhe und 24 cm Durchmesser eingeschlossen war.

Universität Toronto, 27. Juni 1907.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 11. Juli 1907.)

Über die Radioaktivität von Thoriumsalzen.

Von Bertram B. Boltwood.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich über Messungen der α-Strahlen-Aktivität einer Anzahl von Mineralien berichtet, welche Thorium enthalten. Ich erhielt ein Maß für die Ionisation, welche bekannte Gewichtsmengen fein gepulverter Mineralien in Gestalt dünner Schichten hervorbringen, indem ich diese Schichten in ein Elektroskop einbrachte und den Betrag des Ladungsverlustes durch Messung des Abfalles des Goldblättchens in Skalenteilen bestimmte. Ich dividierte dann die Größe dieses Ladungsverlustes durch das Gewicht des Minerals in der Schicht, in Grammen gemessen, und erhielt so eine Zahl, welche die spezifische Aktivität — Aktivität per Gramm — des betreffenden Minerals ausdrückt. Die untersuchten Mineralien enthielten sowohl Uranium als auch Thorium. Die Aktivität von einem Gramm Uranium mit seinen Gleichgewichtsmengen der Zerfallsprodukte (Aktinium, Radium usw.) hat sich als eine Konstante ergeben[2]), die wir die normale spezifische Aktivität der Uranium-

1) Sill. Journ. **21**, 415, 1906; diese Zeitschr. **7**, 482, 1906.
2) Mc. Coy, Phil. Mag. **9**, 176, 1906; Boltwood, a. a. O.

Radium-Reihe nennen wollen. Der Wert dieser Konstanten für das besondere zur Anwendung gelangende Elektroskop wurde durch Messung der Aktivität gewisser Mineralien bestimmt, welche Uranium und kein Thorium enthielten. Der Urangehalt und die Konstante für die normale spezifische Aktivität der Uranium-Radium-Reihe waren bekannt, und so war es möglich, für jedes der Thoriummineralien den Teil der spezifischen Aktivität des Minerals zu berechnen, der dem darin enthaltenen Thorium und den Thoriumprodukten zukam. Die Division dieses Wertes durch das in einem Gramm des Minerals enthaltene Gewicht Thorium in Grammen ergab eine Zahl, welche die Aktivität auf ein Gramm Thorium darstellt. Es ergab sich, daß innerhalb der Versuchsfehlergrenzen die einem Gramm Thorium in einem Mineral entsprechende Aktivität bei den verschiedenen untersuchten Mineralien dieselbe war, ein Zeichen dafür, daß die Aktivität eines Grammes Thorium mit den Gleichgewichtsmengen seiner Zerfallsprodukte — die normale spezifische Aktivität der Thoriumreihe, wie wir sie nennen können — eine Konstante war.

Es wurden auch Messungen der Aktivitäten einer Anzahl Proben von Thoriumoxyd ausgeführt, welche nach chemischen Verfahren aus den Mineralien und aus gewissen von der Auergesellschaft hergestellten Thoriumsalzen abgeschieden worden waren. Die relative Ionisierung, welche durch eine bekannte Gewichtsmenge jedes dieser Oxyde in Gestalt einer dünnen Schicht hervorgerufen wird, wurde im Elektroskop bestimmt. Es ergab sich, daß die spezifische Aktivität der unmittelbar aus den Mineralien hergestellten Oxyde der an den Mineralien gefundenen normalen spezifischen Aktivität der Thoriumreihe entsprach. Dagegen fand sich, daß die Aktivität der aus den Auersalzen hergestellten Oxyde viel geringer war als die normale. Diese Ergebnisse führten zu dem Schlusse, daß das chemische Verfahren, welches seitens der Auergesellschaft angewendet wird, irgendwie eigentümlich war, denn es hatte augenscheinlich die Ausscheidung von mehr als der Hälfte des der vorhandenen Thoriummenge entsprechenden Radiothoriums zur Folge.

Die Frage nach der Radioaktivität des Thoriums in Mineralien und Salzen ist auch von Herrn Dadourian behandelt worden.[1]) Herr Dadourian wandte ein Verfahren an, welches sich auf die Messung der Aktivität des Niederschlages gründet, den man erhält, wenn man eine negativ geladene Platte der Emanation aus einer Lösung des Thoriumsalzes oder des Minerals aussetzt. Die Ergebnisse, welche Herr Dadourian erhalten hat, und die von mir gewonnenen stimmten eng miteinander überein und führten zu ähnlichen Schlußfolgerungen. Ergebnisse ähnlicher Art haben auch Mc Coy und Roß[1]) sowie Eve[2]) erhalten.

Unter den Salzen, welche Herr Dadourian untersucht hat, waren zwei Proben von Thoriumnitrat, eine aus Monazit aus North-Carolina, die andere aus brasilianischem Monazit bereitet, welche die Auergesellschaft mir nahezu zwei Jahre zuvor geliefert hatte. Herr H. S. Miner, der Chemiker der Auergesellschaft, stellte fest, daß zu der Zeit, da die Salze an mich abgesandt wurden, das erstgenannte Salz etwa zwei Jahre und das andere mindestens anderthalb Jahre alt war. Ein drittes Salz, welches Herr Dadourian gleichfalls untersucht hat, war eine Probe von Thoriumnitrat, das ungefähr drei Jahre vor dem Zeitpunkt, zu dem er es untersucht hat, von Eimer und Amend gekauft worden war. In der Zwischenzeit war es jedoch von mir zur Herstellung von Thorium-X benutzt worden; das heißt, das ursprüngliche Salz war in Wasser gelöst worden, das Thorium war mit Ammoniak als Hydroxyd ausgefällt worden, und das ausgewaschene Hydroxyd war wieder in Nitrat zurückverwandelt worden. Um wieder das feste Salz zu erhalten, hatte ich die Lösung des Nitrats zur Trockne eingedampft, und zwar unter Bedingungen völlig gleich denen, unter welchen eine beträchtliche Anzahl anderer Salze hergestellt worden sind, und welche ein Salz mit ungefähr 48 v. H. Thoriumoxydgehalt ergeben. Die Zahl, welche Herr Dadourian als Ausdruck für die spezifische Aktivität des Thoriums in diesem Salze angibt, ist daher unzweifelhaft zu hoch, und der richtige Wert würde ungefähr 9,0 sein. Der Grund für diesen niedrigen Wert wird im weiteren Verlaufe dieser Arbeit ersichtlich werden.

Die Probe Auerschen Salzes, welche ich untersucht habe, bestand in einem Kilogramm Thoriumnitrat, das aus Monazit aus North-Carolina bereitet worden war. Ich hatte sie ungefähr fünfzehn Monate früher erhalten, als ich meine Versuche ausgeführt habe.

Die drei Salze Auerschen Ursprungs, welche von Herrn Dadourian und von mir untersucht worden sind, waren also mindestens vier Jahre, beziehungsweise drei und ein halbes Jahr und ein und ein drittel Jahr alt. Das älteste Salz enthielt ungefähr vierzig v. H. des mit der vorhandenen Thoriummenge im Gleichgewicht stehenden Radiothoriums, und das jüngste muß mindestens dreißig v. H. seiner Gleichgewichts-

1) Sill. Journ. **21**, 427, 1906; diese Zeitschr. **7**, 453, 1906.

1) Sill. Journ. **21**, 433, 1906.
2) Sill. Journ. **22**, 477, 1906.

menge Radiothorium enthalten haben. Der Altersunterschied zwischen diesen beiden Salzen betrug ungefähr drei Jahre, und sie waren beide nach demselben Verfahren aus demselben Mineral hergestellt worden. Es war nun klar, daß wenn Radiothorium ein unmittelbar aus Thorium gebildetes Produkt war, daß dann seine Zerfalls-(Erholungs-)Periode nicht kleiner sein konnte als einem Abfall auf die Hälfte in ungefähr sechs Jahren entsprechend, und daß sie vielleicht etwas länger sein konnte.

Im April 1906 teilte ich Herrn Otto Hahn, dem Entdecker des Radiothoriums, privatim die Ansicht mit, daß die vorstehenden Angaben von weittragender Bedeutung als Anzeichen für die Zerfallsgeschwindigkeit des Radiothoriums sein könnten. Herr Hahn erwiderte mir, daß die gemachten Angaben schwer mit den Ergebnissen seiner eigenen Versuche in Einklang zu bringen seien, welche er unmittelbar an einem Radiothoriumpräparat angestellt hatte, und aus denen für diesen Stoff eine Halbwertperiode von ungefähr zwei Jahren hervorzugehen schien. Er machte aber gleichzeitig die interessante Andeutung, daß dieser Mangel an Übereinstimmung erklärt werden könnte, wenn zwischen Thorium und Radiothorium ein strahlenloses Zwischenprodukt mit einer langsamen Umwandlungsgeschwindigkeit treten würde.

Seither hat Blanc[1]) die Zerfallgeschwindigkeit des Radiothoriums bestimmt und gefunden, daß die Halbwertperiode 737 Tage beträgt; und Hahn hat kürzlich[2]) in durchaus überzeugender Weise das Vorhandensein eines Zwischenproduktes zwischen Thorium und Radiothorium nachgewiesen.

Hahn hat mit großer Sorgfalt eine Reihe von Proben der Zwischenprodukte untersucht, welche bei der technischen Gewinnung reinen Thoriumnitrates aus Monazit seitens der Firma Dr. O. Knöfler & Co. in Berlin erhalten worden waren. Er fand an diesen Proben nur unbedeutende Unterschiede in der spezifischen Aktivität der Thoriumreihe und keinerlei Unterschiede, welche auf die Abscheidung eines irgendwie beträchtlichen Bruchteiles des Radiothoriums hingedeutet hätten.[3])

Als Hahn nun Proben reinen Thoriumnitrats untersuchte, welche drei Jahre zuvor von derselben Firma hergestellt worden waren, fand er, daß diese eine merklich niedrigere Aktivität aufwiesen als die frisch hergestellten Salze, und diese Aktivitätsabnahme schien etwa drei Jahre lang fortzudauern, worauf dann die Aktivität einige Zeitlang ziemlich konstant blieb. Er teilte weiter mit, daß es ihm gelungen ist, Präparate zu erhalten, die frei von Thorium sind, die aber im Verlaufe der Zeit eine merkliche Zunahme ihrer Aktivität und ihrer Fähigkeit, Thoriumemanation zu erzeugen, aufweisen. Diese Präparate müssen das Zwischenprodukt zwischen Thorium und Radiothorium enthalten. Hahn gelangt infolgedessen zu dem Schlusse, daß dieses Zwischenprodukt, für welches er den Namen „Mesothorium" vorschlägt, und nicht das Radiothorium bei dem technischen Verfahren zur Bereitung reinen Thoriumnitrats aus dem Thorium abgeschieden wird.

Die Schichten von Thoriumoxyd, welche ich ursprünglich zur Bestimmung der Aktivitäten benutzt habe, über welche in meiner früheren Arbeit berichtet wird, sowie eine Anzahl anderer, welche ich zur gleichen Zeit oder kurz hinterher bereitet und gemessen habe, sind aufbewahrt worden. Ich habe nun kürzlich die Aktivität dieser Schichten in dem größeren der beiden in meiner früheren Arbeit beschriebenen Elektroskope von neuem gemessen, und bin in der Lage gewesen, ihre jetzigen Aktivitäten mit ihren Aktivitäten zur Zeit der ersten Messung zu vergleichen. Es ergab sich, daß die spezifischen Aktivitäten aller Oxyde um Beträge abgenommen hatten, die 15 bis 30 v. H. ihrer früheren Werte ausmachten.

In der nebenstehenden Tabelle habe ich die gewonnenen Ergebnisse zusammengestellt. In Spalte I habe ich die Abnahme der Aktivität für jedes Oxyd in Bruchteilen seiner Aktivität zur Zeit der ersten Messung angegeben. Spalte II enthält die ungefähre Zeit, welche zwischen den beiden Messungen verflossen ist. In Spalte III ist die Abnahme der Aktivität angegeben, welche für jedes Oxyd zu erwarten wäre, wenn die Aktivität mit einer Geschwindigkeit abfallen würde, die einem Sinken auf den Halbwert in 737 Tagen (Abfallsgeschwindigkeit des Radiothoriums) entspricht. Die Oxyde 1 bis 8 sind die in meiner früheren Arbeit mit denselben Ziffern bezeichneten. Oxyd 9 war aus Thorianit nach einem chemischen Verfahren hergestellt worden, das von dem bei der Herstellung von Oxyd 5 angewendeten nur unbedeutend abweicht. Die Oxyde 10 und 11 waren aus gewissen von der Auergesellschaft gelieferten technischen Produkten abgeschieden und von der genannten Gesellschaft im Verlaufe der Darstellung

1) Lincei Rend. **16**, 291, 1907; diese Zeitschr. **8**, 321, 1907.

2) Chem. Ber. **40**, 1462, 1907.

3) Im Laufe des letzten Jahres habe ich eine Untersuchung ähnlicher chemischer Produkte ausgeführt, die mir von der Auergesellschaft freundlichst zur Verfügung gestellt worden waren. Die gewonnenen Ergebnisse waren denen ähnlich, die Herr Hahn erhalten hat, und in der spezifischen Thoriumaktivität der frisch bereiteten Mineralien waren keine ausgesprochenen Unterschiede zu bemerken.

reinen Thoriumnitrats aus Monazit gewonnen worden.

Tabelle.

Nummer des Oxydes	Ursprung des Oxydes	I Abnahme v. H.	II Zeit in Tagen	III Berechn. Abnahme v. H.
1	Staub von Glühkörpern .	18	500	38
2	Auersches Nitrat	32	489	38
3	" "	15	347	28
4	" "	22	365	30
5	Thorianit	30	489	38
6	"	26	428	34
7	Monazit	26	428	34
8	Miners Oxyd	30	365	30
9	Thorianit	30	408	33
10	Auerscher Rückstand No. 3	23	331	27
11	Auerscher Rückstand No. 4	19	331	27

Wie man sieht, hat keines der Oxyde seine Aktivität in stärkerem Maße eingebüßt, als einem Abfall auf den Halbwert in 737 Tagen entspricht, während die meisten Oxyde ihre Aktivität in geringerem Maße verloren haben. Das Verhalten der Oxyde deutet darauf hin, daß jedes von ihnen zu der Zeit, als sie zum ersten Male gemessen wurden, viel weniger Mesothorium enthielt als die mit dem vorhandenen Thorium im Gleichgewicht stehende Menge. Zumal die Oxyde 2, 5, 8, 9 und 10 müssen nur einen kleinen Bruchteil ihrer Gleichgewichtsmengen Mesothorium enthalten haben, da der Betrag der Abnahme ihrer Aktivität dem des Radiothoriums selbst so sehr nahe gekommen ist.

Die erhaltenen Ergebnisse weisen deutlich darauf hin, daß die geringe spezifische Aktivität der Thoriumreihe in den von der Auergesellschaft bereiteten Salzen nicht auf irgendwelche besondere Eigentümlichkeit bei dem in den Auerwerken angewendeten Verfahren zurückgeführt werden kann. Es scheint auch, daß die Trennung des Thoriums vom Mesothorium ohne Schwierigkeit durch verschiedene Reaktionen bewirkt werden kann.

Ein Teil des Auerschen Nitrates, aus welchem die drei Oxyde 2, 3 und 4 mittelbar bereitet worden waren, ist in seiner ursprünglichen kristallinischen Gestalt aufbewahrt worden. Eine kleine Menge dieses Nitrates wurde unmittelbar durch Glühen zu Oxyd verwandelt, und die Aktivität dieses Oxydes wurde ein paar Tage später bestimmt. Dies erfolgte kurz nachdem die zweite Reihe von Messungen an den älteren Oxyden ausgeführt worden war. Es fand sich, daß die spezifische Aktivität der Thoriumreihe in dem ursprünglichen Nitrate jetzt praktisch dieselbe ist wie sie zu der Zeit war, als die erste Messungsreihe ausgeführt wurde. Die Beobachtung dieser Tatsache legte mir sogleich die Möglichkeit nahe, daß schon die Ausfällung des Thoriums als Hydroxyd aus einer Lösung des Nitrates eine Trennung des Thoriums vom Mesothorium bewirken könnte, denn dies war die einzige Behandlung, der das Thorium in Oxyd 2 unterworfen gewesen war.

Vor mehr als zwei Jahren hatte ich einige Versuche zu dem Zwecke unternommen, eine genauere Kenntnis von dem chemischen Verhalten des Thorium-*X* zu erlangen. Zu jener Zeit war eine beträchtliche Anzahl von Thorium-*X*-Rückständen nach der bekannten Methode bereitet worden. Diese Methode bestand darin, das Thorium als Hydroxyd aus einer Lösung des Nitrates auszufällen, abzufiltrieren und das Hydroxyd auszuwaschen, das Filtrat zur Trockne einzudampfen, und den Rückstand sanft zu glühen, um dadurch die vorhandenen Ammoniumsalze zu entfernen. Die bei einigen dieser Versuche verwendete Menge Thoriumnitrat belief sich auf etwa hundert Gramm, und das Volumen des Filtrats betrug oftmals mehr als zwei Liter. Bei diesen Versuchen fand ich stets, daß der Rückstand nach der Beseitigung der Ammoniumsalze sehr merkliche Mengen Thorium enthielt. Dieses Thorium wurde schließlich aus dem Rückstand durch eine zweite Behandlung mit Ammonium in einer Lösung von geringem Volumen entfernt. Es war eine Anzahl solcher thoriumfreier Rückstände bereitet worden, und Messungen ihrer Aktivität hatten eine stetige Abnahme über eine Periode von ungefähr 30 Tagen ergeben. Nach 30 Tagen blieb in den Rückständen noch eine genau meßbare Aktivität zurück, die indessen verhältnismäßig klein war und einem Elektrizitätsverlust von nur ein paar Skalenteilen in der Minute am Elektroskop entsprach. Der Rest von Aktivität, der später in einigen Fällen über eine Zeit von etwa einer Woche beobachtet wurde, schien während dieser Zeit ziemlich konstant zu sein. Nach dieser Zeit wurde ihr weiterer Verlauf nicht mehr weiter verfolgt. Sie wurde damals auf die Anwesenheit von etwas Radium in dem ursprünglichen Nitrat zurückgeführt.

Mehrere dieser alten Thorium-*X*-Rückstände sind aufbewahrt worden, und sobald nun der Gedanke an die Möglichkeit auftrat, daß sie ursprünglich Mesothorium enthalten haben könnten, wurden sie in das Elektroskop eingebracht und ihre Aktivitäten beobachtet. Es fand sich, daß die Aktivität jedes einzelnen von ihnen ungeheuer gestiegen war, bis sie jetzt einen Wert erreicht hat, der viele Male größer ist als der Mindestwert, auf welchen sie ursprünglich gesunken war. Diese thoriumfreien Rückstände wiegen zusammen nicht mehr als ein paar Milligramm und haben jetzt eine Aktivität gleich der von mehreren Gramm Thoriumoxyd von normaler Aktivität, und sie ent-

wickeln spontan eine Emanation, welche mit der des Thoriums wesensgleich ist, da sie in 54 Sekunden auf ihren Halbwert abfällt und den charakteristischen Niederschlag mit Thoriumaktivität bildet. Diese Rückstände enthalten also Radiothorium (und seine Produkte), welches durch den Zerfall des ursprünglich vorhanden gewesenen Mesothoriums gebildet worden ist. Wenn die Halbwertperiode des Mesothoriums ungefähr 7 Jahre beträgt, wie Hahn meint, so müssen diese Rückstände noch Mesothorium enthalten, und ihre Aktivität wird noch einige Zeit weiter zu wachsen fortfahren.

Es ist sonach klar, daß das zuerst von Rutherford und Soddy beschriebene Verfahren zur Herstellung von Thorium-X aus Thorium, welches darin besteht, das Thorium als Hydroxyd aus einer Lösung des Nitrates auszufällen, auch zur Trennung des Mesothoriums vom Thorium Anwendung finden kann. Es hat den Vorteil, daß man dabei das Mesothorium in verhältnismäßig konzentrierter Form erhält, es kann aber mit Vorteil nur da angewendet werden, wo man einigermaßen altes Thoriumnitrat zur Verfügung hat, denn frisches Thoriumnitrat, wenn überhaupt, so doch nur wenig Mesothorium enthalten wird.

Der Umstand, daß die beiden Oxyde 3 und 4, welche durch die Zwischenbildung normalen bezw. „basischen Sulfats" erhalten wurden, auch eine Abnahme ihrer Aktivität zeigen, läßt an sich nicht viele Folgerungen zu, denn bei der Bereitung der Sulfate wurde zunächst das Nitrat in Hydroxyd übergeführt. Auch bei den anderen Oxyden, 5 bis 11 einschließlich, waren die chemischen Vorgänge, welche das Thorium von der ersten Zerlegung des Minerals bis zur endlichen Abscheidung des reinen Thoriumsalzes durchmachte, zu verwickelt, um eine Entscheidung darüber zu ermöglichen, auf welcher Stufe gerade das Mesothorium abgesondert worden ist. Auf Grund verschiedener Wahrnehmungen erscheint es indessen wahrscheinlich, daß die Ausfällung von Thorium durch Natriumthiosulfat die Abscheidung des Thoriums aus dem Mesothorium begünstigt.

Ein weiterer Punkt, welcher im Vorbeigehen bemerkt zu werden verdient, ist die Ähnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten, welche Thorium und Radiothorium einerseits und Thorium-X und Mesothorium andererseits zeigen. Wir haben bislang noch keinen sicheren Nachweis für die Trennung von Thorium und Radiothorium. Diese beiden Elemente bleiben anscheinend äußerst hartnäckig beieinander bei ausgedehnten chemischen Verfahren, welche die Trennung des Thoriums von allen übrigen bekannten Elementen bewirken. Im Gegensatz hierzu steht die Leichtigkeit, mit welcher sich Thorium-X und Mesothorium von Thorium und Radiothorium trennen lassen. Die chemische Ähnlichkeit zwischen Mesothorium und Thorium-X geht weiter aus folgendem hervor: Vor nahezu zwei Jahren wurde ein Versuch gemacht, Radiothorium aus Thorium durch Ausfällen von Baryumsulfat aus einer verdünnten Lösung eines Thoriumsalzes abzuscheiden. Dieser Versuch wurde ausgeführt, weil ich glaubte, daß das Mitgerissenwerden des Radiothoriums durch das Baryumsulfat vielleicht das Vorkommen von Radiothorium in dem Rückstand von Radium-Baryumsulfat erklären könnte, wo es zuerst von Hahn erhalten worden ist. Das ausgefällte Baryumsulfat war gleich nach der Bereitung hochgradig aktiv, aber seine Aktivität fiel regelmäßig in einem Maße ab, welches einer Halbwertperiode von 4 Tagen entspricht, bis sie nach Verlauf von ungefähr 40 Tagen einen Wert erreicht hatte, der zu vernachlässigen war. Bei Beginn enthielt es also Thorium-X, aber keine merkliche Menge Radiothorium. Dieser Baryumsulfatniederschlag ist nun von neuem untersucht worden und ist jetzt ganz aktiv. Er gibt Thoriumemanation ab, enthält aber kein Thorium. Seine gegenwärtige Aktivität beruht also auf Radiothorium, welches aus dem mit ihm zusammen ausgefällten Mesothorium gebildet worden ist. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß das Radiothorium, welches Hahn aus dem Rückstand unlöslicher Sulfate abgeschieden hat, die er kurz zuvor bei der Verarbeitung einer beträchtlichen Menge Thorianit gewonnen hatte, gleich anfänglich nach ihrer Bereitung in den Rückständen nicht vorhanden gewesen ist, sondern sich erst später in ihnen durch den Zerfall von Mesothorium gebildet hat. Diese Annahme wird noch mehr durch die Feststellung von Hahn[1]) bekräftigt, daß dieses Radiothorium vermutlich etwas Mesothorium enthielt.

Es erscheint daher als sehr wahrscheinlich, daß die mitreißende Wirkung des Baryumsulfats gegenüber dem Mesothorium für das Vorkommen von Radiothorium in den Thoranitrückständen unmittelbar verantwortlich war.

Zusammenfassung.

Messungen der Veränderungen, welche in der Aktivität gewisser Thoriumpräparate stattgefunden haben, haben zu Ergebnissen geführt, die stark zugunsten der Behauptung Hahns sprechen, daß in der Thoriumreihe zwischen Thorium und Radiothorium ein Zwischenprodukt besteht, welches eine langsame

1) A. a. O.

Umwandlungsgeschwindigkeit besitzt und keine α-Strahlen aussendet.

Es wurden gewisse Verfahren zur Abscheidung dieses Zwischenproduktes aus dem Thorium beschrieben.

Sloane Laboratory, Yale University, New Haven, Conn., 16. Juni 1907.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 12. Juli 1907.)

Über die Kondensation von Dämpfen in ionisierten Gasen.

Von Karl Przibram.

In zwei früheren Publikationen[1]) ist nach der Methode von C. T. R. Wilson gezeigt worden, daß sich Alkoholdämpfe im Gegensatz zu Wasserdampf bei kleineren Expansionen auf den positiven Ionen, und erst bei größeren Expansionen auch auf den negativen kondensieren. An dieser Stelle sei als Berichtigung meiner ersten Arbeit bemerkt, daß schon R. v. Helmholtz und F. Richarz[2]) Versuche mit Alkohol- und anderen Dampfstrahlen angestellt haben, und auf das reichhaltige Literaturverzeichnis von F. Barkow[3]) hingewiesen. C. Barus[4]) bestätigt, daß Alkohol bei geringeren Expansionen kondensiert als Wasser, und findet, daß unter gleichen Bedingungen in Alkoholdampf etwa 3,5 mal so viel Kerne gefangen werden als in Wasserdampf. Nach meinen Beobachtungen wirken für Äthylalkohol bei Expansionen zwischen 1,18 und 1,20 nur die positiven Ionen als Kerne. Die Tröpfchen des so gebildeten Nebels sind daher positiv geladen, und es kann nach der Methode von H. A. Wilson[5]), die in der Beeinflussung der Fallgeschwindigkeit der geladenen Tröpfchen durch ein elektrisches Feld besteht, die Ladung der positiven Ionen bestimmt werden, während mit Wasserdampf auf diesem Wege die Ladung der negativen Ionen gemessen wird. Da diese Versuche die bisherigen Angaben über das Verhalten des Alkohols bestätigen, und da ferner bei der Wichtigkeit der Ionenladung e und der verhältnismäßig geringen Zahl von Messungen, die bisher vorliegen, jede Variation der Versuchsumstände willkommen sein dürfte, so möge etwas näher auf diese Experimente eingegangen werden.

Das Kondensationsgefäß enthält zwei horizontale, im Abstand von 5 mm übereinander angebrachte Scheibenelektroden aus Platinblech, zwischen denen das elektrische Feld hergestellt wird. Zu diesem Zwecke werden sie mit einer elektrisch betriebenen Influenzmaschine verbunden. Die untere Elektrode und ein Maschinenpol bleiben dauernd geerdet, die andere Elektrode kann durch eine Wippe entweder mit der Erde oder dem anderen Maschinenpol verbunden werden. Außerdem können die Maschinenpole vertauscht werden. Die Spannung wird an einem elektrostatischen Voltmeter von Siemens & Halske abgelesen und kann mittels einer dem Felde parallel geschalteten regulierbaren Entladungsstrecke (Spitze-Platte) auf einen beliebigen Wert eingestellt und für die Dauer eines Versuches praktisch konstant gehalten werden. Als Ionisator dienen Röntgenstrahlen. Ein passend angebrachter Ausschalter unterbricht die Strahlung sofort nach erfolgter Expansion, die etwa 1,19 beträgt. Mit der Stopuhr wird die Zeit gemessen, die die obere Nebelgrenze zum Durchfallen von 4 mm braucht, wobei immer einmal die obere Elektrode geerdet bleibt, das andere Mal sofort nach erfolgter Expansion das Feld erregt wird. Störender als bei Wasserdampf macht sich bei dem flüchtigeren Alkoholnebel das Verdampfen durch Wärmezufuhr von den Elektroden her geltend. Es muß daher möglichst rasch operiert werden, wodurch allerdings wieder die Genauigkeit der Messung beeinträchtigt wird. Bei der Berechnung der Fallgeschwindigkeit muß der Verdampfung Rechnung getragen werden. Was man beobachtet, ist nicht die Fallgeschwindigkeit allein, sondern die Fallgeschwindigkeit, vermehrt um die Geschwindigkeit, mit der der Nebel durch Verdampfung an seiner oberen Grenze zusammenschmilzt. Nun zeigt die Beobachtung, daß sich der Nebel während der mittleren Beobachtungsdauer von 5 sec um ca. 1 mm von der unteren Elektrode abhebt. Mit beiläufig derselben Geschwindigkeit von 0,02 cm/sec wird sich auch die obere Grenze infolge der Verdampfung senken, und dieser Betrag ist daher von der beobachteten Geschwindigkeit abzuziehen. Ferner werden die Messungen durch Luftströmungen sehr erschwert. Es muß oft eine ganze Reihe von Expansionen vorgenommen werden, bis einmal eine ruhige, ebene Nebelgrenze erhalten wird. Nur solche können für die Berechnung herangezogen werden, und auch nur dann, wenn sich rasch nacheinander eine genügende Zahl von Geschwindigkeitsmessungen anstellen läßt, um ein Mittel bilden zu können.

Aus der Fallgeschwindigkeit v ohne Feld und v_1 mit Feld von der Stärke X in elektrostatischen Einheiten findet sich nach H. A.

1) Wien. Ber. **115**, 33—38, 1906, Adolf Lieben-Festschrift, 170—175, 1906.
2) Wied. Ann. **40**, 161—203, 1890.
3) Versuche über Entstehung von Nebel, Diss. Marburg, 1906.
4) Sill. Journ. (4) **22**, 136—142, 1906.
5) Phil. Mag. (6) **5**, 429—441 1903.

Wilson $e = 3{,}1 \cdot 10^{-9} \frac{g}{X}(v_1 - v)v'^{1/2}$ für Wasser.

Für Alkohol ist noch durch 0,88, der Quadratwurzel aus der Dichte, zu dividieren. Im folgenden gebe ich ausführlich eine Versuchsreihe wieder:

Plattenabstand 0,5 cm, Potentialdifferenz 6600 Volt, $X = 44$ e. s. E. Fallhöhe 0,4 cm.

Fallzeit in sec:

	obere Elektrode positiv	ohne Feld	
	5	—	$v = 0{,}018$ cm/sec
	3,8	9,2	
	4,2	9,9	
	5	9,2	$v' = 0{,}065$ cm/sec
	5,5	14	
Mittel	4,7	10,6	$e = +4{,}8 \cdot 10^{-10}$ e.s.E.

	obere Elektrode negativ	ohne Feld	
	—	12	
	9	5,2	$v = 0{,}054$ cm/sec
	8,5	5,2	
	4,8	3,8	$v' = 0{,}038$ cm/sec
	6,6	3,2	
	6,4	3,0	
	5,9	—	$e = +2{,}9 \cdot 10^{-10}$ e.s.E.
Mittel	6,9	5,4	

Im ganzen sind sechs Bestimmungen gelungen:

1) $X = 26{,}6$, oben +, $e = +6{,}2 \cdot 10^{-10}$
2) $X = 46{,}6$, oben —, $e = +2{,}2 \cdot 10^{-10}$
3) $X = 20$, oben +, $e = +1{,}4 \cdot 10^{-10}$
4) $X = 44$, oben +, $e = +4{,}8 \cdot 10^{-10}$
5) $X = 44$, oben —, $e = +2{,}9 \cdot 10^{-10}$
6) $X = 26{,}6$, oben +, $e = +5{,}4 \cdot 10^{-10}$

Der Mittelwert $3{,}8 \cdot 10^{-10}$ schließt sich in sehr befriedigender Weise an die bisher bestimmten Werte[1]) an; die Alkoholtröpfchen sind daher in der Tat mit dem positiven Elementarquantum geladen. Es muß noch bemerkt werden, daß die mit größerer Feldstärke erhaltenen Werte 2), 4) und 5) die verläßlicheren sind, und daß gerade diese am wenigsten untereinander und vom Mittel abweichen.

Eine weitere Anwendung, die ich von dem Verhalten des Alkoholdampfes machen wollte, war die Untersuchung, ob sich im negativen Spitzenstrom auf ähnliche Weise positive Ionen durch ihre kondensierende Wirkung auf Alkoholdampf nachweisen ließen, wie die Anwesenheit negativer Ionen im positiven Spitzenstrom von N. R. Campbell[1]) durch ihre kondensierende Wirkung auf Wasserdampf nachgewiesen worden ist. Allein schon Campbell fand, daß Spuren von organischen Substanzen störend wirken; und so erhielt ich auch über Alkohol bei der Spitzenentladung stets Nebel bei viel geringeren Expansionen, als der Ionenkondensation entsprechen.

Hat man es nach den vorliegenden Versuchen bei Alkoholdampf unter der Einwirkung von Röntgen- oder Becquerelstrahlen mit Ionenkondensation zu tun, so liegen die Verhältnisse bei anderen untersuchten Dämpfen noch nicht so klar. Besonders fiel bei früheren Versuchen der kleine Expansionswert[2]) auf, der genügt, um Schwefelkohlenstoffdampf in Luft auch ohne Ionisierung zur Kondensation zu bringen. E. Barkow[3]) schreibt diesen kleinen Wert dem Umstande zu, daß der Apparat nicht vor Licht geschützt war. Dies ist bei meinen Versuchen wohl richtig. Der Apparat war zwar nie direktem Sonnenlichte, aber dem diffusen Tageslichte ausgesetzt, und Belichtung erzeugt in CS_2-Dampf Kondensationskerne, worauf schon eine Beobachtung von Barus[4]) hindeutet und wie Barkow[5]) gezeigt hat und ich bestätigen kann. Es scheint mir jedoch, daß neben der Kernbildung durch Licht, die nach Barkow auch in einer Wasserstoffatmosphäre vor sich geht, oder in Verbindung mit ihr, in Luft

Mittlere Fallgeschwindigkeit 0,057 cm/sec

Mittlerer Tröpfchenradius $7{,}7 \cdot 10^{-3}$ cm
Mittlere Tröpfchenmasse $1{,}4 \cdot 10^{-12}$ gr

Mittlere Ladung $e = +3{,}8 \cdot 10^{-10}$ e. s. E.

eine Oxydation des CS_2 stattfindet, die eine die Kondensation fördernde Verbindung liefert (wie die Oxydationsprodukte des Schwefels). Die Versuche, die mich zu diesem Schlusse veranlassen, sind die folgenden. Wird das Kondensationsgefäß mit CS_2 beschickt, so entsteht in Luft schon bei sehr kleinen Expansionen, bis herab zu $\frac{v_2}{v_1} = 1{,}02$, einem Werte, der jedoch keine scharfe untere Grenze darzustellen scheint, namentlich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein Nebel. Durch sehr oft wiederholte Expansionen gelingt es zwar in der Regel, diesen Nebel sehr zu reduzieren, ebenso durch längeres ruhiges Stehenlassen.

1) Über die bisher vorliegenden Messungsergebnisse von Townsend, J. J. Thomson und H. A. Wilson, siehe J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases, 2. Auflage, Cambridge 150, 1906, und H. A. Wilson, Jahrb. d. Rad. u. Elektron. **1**, 20—24, 1904. Ferner fand J. Nabl (Wien. Ber. **111**, 296—304, 1902) bei der Untersuchung der Gase, die an der aktiven Elektrode des Wehneltunterbrechers entwickelt werden, den Wert $2 \cdot 10^{-10}$.

1) Phil. Mag. (6) **6**, 618—627, 1903.
2) F. G. Donnan, Phil. Mag. (6) **3**, 305—310, 1902, und meine Arbeiten.
3) Diss. Marburg, 1906 und Ann. d. Phys. **23**, 317—344, 1907.
4) Smithsonian Contrib. Nr. 1373, 87, 1903.
5) l. c.

Immer aber entsteht der Nebel wieder, wenn man kernfreie Luft durch den Apparat streichen läßt und nach wieder eingetretener Sättigung die kleine Expansion vornimmt. Leitet man aber Wasserstoff durch bis zur vollständigen Verdrängung der Luft, so bildet sich der Nebel nicht; man muß dann oft recht beträchtliche Expansionen anwenden, um Kondensation zu erzielen. Dies könnte auf ein rascheres Herabsinken und Verschwinden der Kerne im leichteren Wasserstoff zurückgeführt werden, allein CO_2 hat ganz dieselbe Wirkung. Sind die Kerne im CS_2-Dampf, am besten durch Einleiten von H_2, beseitigt, so läßt sich eine kondensationsfördernde Wirkung der Röntgen- und Becquerelstrahlen nachweisen. Der Eintritt dieser Wirkung ist hier aber nicht an ein bestimmtes Verhältnis $\frac{v_2}{v_1}$ gebunden, verschiedene Versuche ergaben vielmehr Werte, die zwischen 1,2 und fast 2 variieren. Es muß daher noch bezweifelt werden, ob man es hier mit Ionenkondensation zu tun hat oder mit einer rein chemischen Wirkung, die der des Lichtes analog wäre. Es ist mir auch nicht gelungen, irgendein Anzeichen elektrischer Ladung im CS_2-Nebel nachzuweisen. Sehr auffallend wird das verschiedene Verhalten des CS_2-Dampfes in Luft und in H_2 oder CO_2, wenn sich Wasserdampf auf die CS_2-Kerne niederschlagen kann. Nach Schaum[1]) wirkt CS_2-Dampf auf den Dampfstrahl, und Barus[2]) bemerkt, daß z. B. Kautschukschläuche, die mit CS_2 in Berührung waren, noch tagelang Kondensationskerne für Wasserdampf abgeben. Wird das Expansionsgefäß mit Wasser beschickt und Luft durch eine Waschflasche, die eine Spur CS_2 enthält, in den Apparat gesaugt, so entsteht bei der kleinsten Expansion ein dichter, schön gefärbter Nebel. Wird aber statt Luft H_2 oder CO_2 durch die Waschflasche gesaugt, bis alle Luft verdrängt ist, so bildet sich kein Nebel, bis sich die Expansion der Nebelgrenze für reines Wasser nähert. Auch die Wirkung der Becquerelstrahlen setzt bei derselben Expansion ein, wie bei reinem Wasserdampf, während bei Gegenwart von Luft diese Wirkung von der dichten ionenlosen Kondensation verdeckt wird. Bei Belichtung mit Bogenlicht läßt sich stets, sowohl in Luft wie in H_2 eine Vermehrung der Kernzahl beobachten. Wenn die Belichtung auch möglicherweise die einzige Ursache der Kernbildung in CS_2 ist, so zeigen die geschilderten Versuche doch, daß die Lichtwirkung in Luft ungleich energischer vor sich geht als in H_2 oder CO_2.

1) Siehe Barkow, l. c.
2) l. c. S. 90.

Eine Einwirkung von Licht auf CS_2-Dampf hat Tyndall[1]) beschrieben. Bei intensiver Bestrahlung bildet sich, allerdings nur bei spurenweiser Gegenwart von Salzsäure- oder Salpetersäuredämpfen, auch ohne Expansion eine Wolke (aktinische Wolken von Tyndall). Dieselbe Eigenschaft besitzt nach Tyndall in noch stärkerem Maße Amylnitrit. Im Expansionsapparat gibt diese Substanz ohne starke Beleuchtung (im diffusen Tageslicht) keine Kondensation bis zu einer Druckerniedrigung von ca. 136 mm, von da ab schütteren, durch Becquerelstrahlen verstärkten Regen, und bei ca. 156 mm ist die Nebelgrenze erreicht. Die Dampfspannung des Amylnitrits, über die ich keine Angaben finden konnte, kann der des Wassers wohl nahezu gleich gesetzt werden. Die beiden angeführten Druckerniedrigungen entsprechen dann den Expansionen $\frac{v_2}{v_1} = 1,23$, und 1,27. Bei starker Bestrahlung bildet sich auch ohne Expansion Nebel, der durch kleine Expansionen noch dichter wird, wie das intensive Aufleuchten zeigt. Spuren von Amylnitritdampf liefern bei Bestrahlung schon bei sehr kleinen Expansionen wirksame Kerne für Wasserdampf, und so läßt sich die Lichtwirkung auch zeigen, wenn die Dampfmenge zu klein oder die Beleuchtung zu schwach ist, um unmittelbar die aktinische Wolke auftreten zu lassen. Wirksam sind hier wohl Oxyde des Stickstoffs, die nach R. v. Helmholtz und F. Richarz die Kondensation sehr fördern, namentlich bei Belichtung, wie Barkow für N_2O_4 nachgewiesen hat. Ob die Wirkung der Becquerelstrahlen der Lichtwirkung analog oder als Ionenkondensation aufzufassen ist, konnte ich nicht entscheiden, da wegen des geringen Intervalles zwischen Beginn der Kondensation und der Nebelgrenze eine eventuelle Beeinflussung durch elektrische Kräfte schwer zu beobachten ist.

Ebensowenig gelang mir diese Entscheidung bis jetzt bei Benzol. Ich kann daher nicht mit Bestimmtheit sagen, ob sich Benzol auf Ionen niederschlägt oder ob lediglich eine chemische Wirkung vorliegt. Dagegen glaube ich die Bemerkung Barkows[2]) berichtigen zu müssen, daß bei Benzol in Wasserstoff Röntgenstrahlen nicht auf die Kondensation einwirken. Ich hatte früher schon gefunden, daß Benzol in Luft unter Einwirkung von Röntgen- und Becquerelstrahlen bei etwa $\frac{v_2}{v_1} = 1,64$ verstärkte Kondensation zeigt. Ich habe diese Versuche in Luft und Wasserstoff wiederholt. Der

1) Phil. Trans. 333, 1870, abgedruckt in Contributions to molecular Physics, London, 1872.
2) Ann. d. Phys. **23**, 341, 1907.

Wasserstoff wurde mittels Pyrogallollösung von Sauerstoff gereinigt, über P_2O_5 getrocknet, und bei einigen Versuchen auch noch über metallisches Natrium geleitet. Die Kondensation ist in Benzol nie sehr dicht; das Auftreten von stärkerem Regen bei Bestrahlung mit Röntgen- oder Becquerelstrahlen ist aber stets ganz deutlich zu beobachten, in Wasserstoff wie in Luft bei $\frac{v_2}{v_1}$ ca. 1,6 (in H_2 ist vielleicht eine etwas größere Expansion erforderlich). Daß Barkow diese Wirkung entgangen ist, braucht nicht aufzufallen, da seine Versuchsanordnung zur Beobachtung von Ionenkondensation nicht sehr geeignet zu sein scheint und auch nicht in erster Linie diesem Zwecke[1]) diente. Daher wird auch die Wirkung von Becquerelstrahlen auf die Kondensation von Wasserdampf, die ungleich stärker ist als für Benzol, als „sehr schwach, ja kaum bemerkbar"[2]) bezeichnet. Ich habe in meinem Beitrag zur Adolf Lieben-Festschrift meine für verschiedene Substanzen gefundenen Expansionswerte mit den früher von Donnan angegebenen Zahlen verglichen und unter Berücksichtigung der Abweichungen der für Wasser gefundenen Werte eine ganz befriedigende Übereinstimmung gefunden. Nur Benzol zeigte eine große Abweichung. Nach Donnan beginnt die „regenartige" Kondensation (ohne äußeren Ionisator) bei $\frac{v_2}{v_1} = 1{,}53$ (korrigiert 1,50), nach meiner Messung (Röntgen- und Becquerelstrahlen) bei 1,64. Es sind dies für Apparate vom verwendeten Typus schon recht große Expansionen, und für solche werden sich naturgemäß die individuellen Abweichungen verschiedener Apparate besonders geltend machen. Ferner erschwert die geringe Dichte der Kondensation in Benzol eine scharfe Bestimmung ihres Beginnes. Daß trotzdem die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Zahlen so nahe beisammen liegen, scheint mir doch darauf hinzudeuten, daß man es auch hier mit reiner Ionenkondensation zu tun hat.

An der zuletzt zitierten Stelle habe ich mich geäußert, daß anscheinend kein Zusammenhang zwischen der kondensierenden Wirkung der beiden Ionenarten in verschiedenen Dämpfen und anderen elektrischen Eigenschaften der betreffenden Substanzen zu finden ist, und ich habe die Beobachtungen Quinckes[3]) über Elektro-Endosmose und Lenards[4]) über Wasserfallelektrizität zum Vergleich herangezogen. Nun hat J. J. Thomson in der zweiten Auflage seines Buches[5]) eine Theorie der Ionenkondensation entworfen, die sich wie die Erklärung der beiden eben genannten Erscheinungen auf die elektrischen Doppelschichten stützt. Wenn an der Oberfläche eines Tropfens, der sich um ein Ion bildet, die entstehende Doppelschicht innen dasselbe Vorzeichen hat wie das Ion, so wird die Kondensation, wie J. J. Thomson zeigt, mehr gefördert als im umgekehrten Falle. Es sollte nach dieser Theorie die Doppelschichte an Wassertropfen innen negativ, außen positiv, an Alkohol umgekehrt innen positiv, außen negativ sein. Die zitierten Arbeiten von Quincke und Lenard enthalten nun zwar Angaben über ein dem Wasser entgegengesetztes elektrisches Verhalten einzelner Alkoholproben, das jedoch Verunreinigungen zuzuschreiben ist. Hieraus, sowie aus neuen Versuchen von A. S. Eve[1]) kann wohl auf eine geringere Stärke der Doppelschicht an Alkohol geschlossen werden, aber noch kaum auf eine Umkehrung des Vorzeichens. Ferner wurde bisher gewöhnlich angenommen, daß die Doppelschichte an der Grenze Luft—Wasser die positive Belegung an der Wasserseite, die negative an der Luftseite trägt; und wenn die Erscheinungen, wie Thomson es für die Wasserfallelektrizität tut, auch im umgekehrten Sinne gedeutet werden können, so fügt sich doch der Umstand nicht gut in die Theorie, daß nach Versuchen von J. J. Thomson[2]) das Vorzeichen der Wasserfallelektrizität (also auch der Doppelschichte), sich beim Ersatz der Luft durch Wasserstoff umkehrt, während nach den Versuchen von C. T. R. Wilson das Gas keinen wesentlichen Einfluß auf die Ionenkondensation zu haben scheint. Zweifellos werden weitere Versuche hier Aufklärung schaffen. Vielleicht dürfen wir aber erst dann eine vollständige Erklärung der Ionenkondensation erwarten, wenn die vielumstrittenen Fragen der Kapillarelektrizität und der Kontaktpotentiale eine allseitig befriedigende Lösung gefunden haben werden.[3])

1) l. c. 321.
2) l. c. 330.
3) Pogg. Ann. **113**, 513, 1861.
4) Wied. Ann. **46**, 584—636, 1892.
5) S. 186.

1) Nature **75**, 533, 1907.
2) Phil. Mag. **37**, 345, 1894.
3) Merkwürdigerweise macht sich die verzögernde Wirkung von Alkoholdampf auf die Beweglichkeit der Luftionen geradeso wie die von Wasserdampf in stärkerem Maße bei den negativen Ionen geltend. (Siehe E. Rutherford, Phil. Mag. (6) **2**, 219, 1901.)

Wien, Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 15. Juli 1907.)

Über das Sprühen von Kondensatoren.

Von Wilh. Eickhoff.

Steigert man in einem Kondensatorkreise die Spannung des Kondensators (C, Fig. 1) bis zu einem gewissen Grade, so sieht man

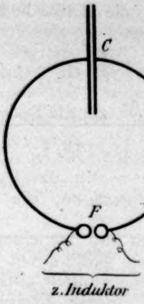


Fig. 1.

(z. B. bei Leydener Flaschen) von den Rändern der Belegungen feine Büschelentladungen zur unbelegten Oberfläche des Dielektrikums (Glasoberfläche) übergehen. Im Momente, wo die Funkenstrecke *F* (Fig. 1) durch einen Funken überbrückt wird, und damit die schnellen Schwingungen des Kreises einsetzen, tritt ein starkes Sprühen längs der Oberfläche des Dielektrikums ein[1]) (vergl. die photog. Aufnahme Fig. 2).

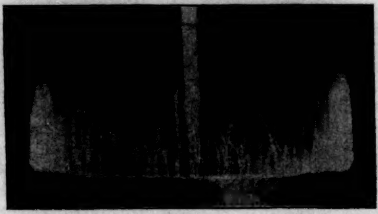


Fig. 2.

Die notwendige Folge dieses Sprühens muß ein gewisser Energieverlust und damit eine Unschärfe der Resonanz sein, wenn der Kondensatorkreis mit einem Sekundärsystem gekoppelt ist.

Dieser schädliche Einfluß des Sprühens der Flaschen ist längst bekannt, aber gegenüber der dämpfenden Wirkung des Funkens wohl bedeutend unterschätzt worden. Erst in neuerer Zeit wurde dieser Sprühwirkung mehr Beachtung geschenkt und es wurde festgestellt[2]), daß der schädliche Einfluß des Sprühens gegenüber demjenigen des Funkens durchaus nicht zu vernachlässigen ist.

I.

Um nun zahlenmäßig festzustellen, wie groß der Einfluß dieser Sprühwirkung ist, habe ich die folgenden Messungen gemacht.

1) Oliver J. Lodge, Proc. of Roy. Soc. 50, 2, 1891.

2) Soweit mir bekannt, zuerst durch Messungen bei der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie (private Mitteilung).

A. Ich stellte 3 Kondensatorkreise her:

a) einen solchen mit einer einzigen Leydener Flasche von ca. 1950 cm Kapazität (Fig. 3a),

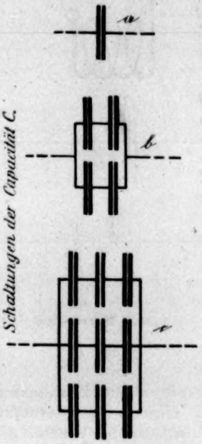


Fig. 3.

b) einen solchen aus 4 Flaschen, je ein Paar in Serie geschaltet (Fig. 3b).

c) einen aus 9 Flaschen (je 3 parallele in Serie geschaltet) bestehend[1]) (Fig. 3c). Bei b und c war die Kapazität der einzelnen Flaschen annähernd gleich und zwar = 1950 cm; ebenso war der Selbstinduktionskoeffizient der drei Kreise annähernd derselbe.

Bei derselben Funkenlänge[2]) ist also **gleich** in allen Kondensatorkreisen:

1. die wirksame Kapazität,
2. die Wechselzahl,
3. die Stromamplitude,
4. der Ohmsche und, wenigstens in erster Annäherung, der Funkenwiderstand.

Verschieden ist die Spannung zwischen den Belegungen jeder Flasche; sie ist bei b = $^1/_2$, bei c = $^1/_3$ des Wertes beim Kondensatorkreis a. Infolgedessen ist auch in den 3 Anordnungen das Sprühen verschieden.

B. Diese 3 Kondensatorkreise ließ ich der Reihe nach auf einen Resonanzkreis II (Fig. 4) mit variablem Kondensator wirken, der in

1) Die verwendeten Flintglasflaschen, bezogen von der Rhein. Glashütten A.-G. (Köln-Ehrenfeld), hatten folgende Dimensionen:

Durchmesser	= 15 cm
Höhe	= 30 „
Glasdicke	= 0,5 „
Belegungshöhe	= 23 „

2) Die Funkenstrecke bestand aus Zinkkugeln von 1 cm Radius.

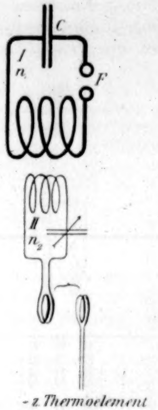


Fig. 4.

Verbindung mit einem Brandesschen Thermoelement und einem Galvanometer stand. Es wurden in bekannter Weise die Resonanzkurven aufgenommen.[1])

Abszissen $= n_2/n_1$

Ordinaten $y = i^2_{\text{eff.}} / i_r{}^2_{\text{eff.}}$

(Siehe Fig. 5.)

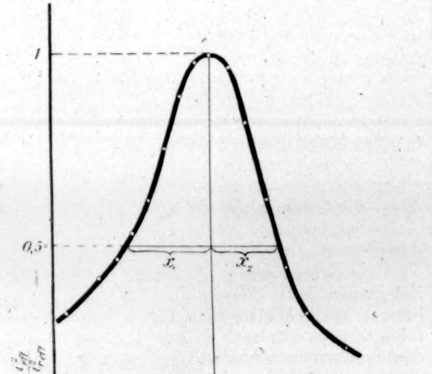


Fig. 5.

Aus den so gewonnenen Resonanzkurven, die zum Teil sehr stark von der normalen Form abweichen, wurde die Größe $\mathfrak{d}$ berechnet mit Hilfe der Gleichung

$$\mathfrak{d} = 2\pi x \sqrt{\frac{y}{1-y}}.$$

Darin ist $x = \frac{x_1 + x_2}{2}$ und die Bedeutung von x_1 und x_2 ergibt sich aus Fig. 3.

Von diesem $\mathfrak{d}$ wurde das Dekrement des Sekundärkreises abgezogen; die Differenz ist die Größe $\mathfrak{d}_1$.

Handelte es sich also um einen Primärkreis mit einer einfachen gedämpften Schwingung, deren Amplitude exponentiell abfällt, so würde $\mathfrak{d}_1$ das Dekrement dieses Kreises sein. Im vorliegenden Falle, wo die Resonanzkurven von der theoretischen Form zum Teil stark abwichen und demnach zu erwarten war, daß kompliziertere Verhältnisse vorliegen (vgl. II B) bedeutet die Größe $\mathfrak{d}_1$ das Dekrement eines normalen Kondensatorkreises, welcher unter sonst gleichen Umständen dieselbe Schärfe der Resonanz ergibt wie der untersuchte.

C. Die Resultate der Messungen sind in Fig. 6 zusammengestellt.

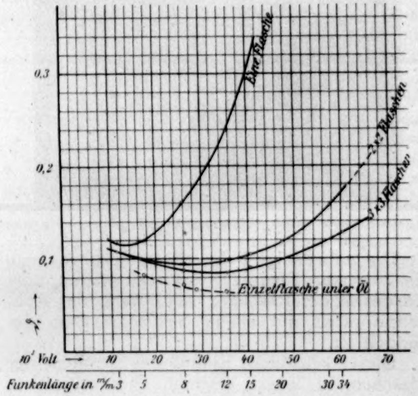


Fig. 6.

Als Abszissen sind die jeweiligen Spannungsdifferenzen an der Funkenstrecke (wie auch die Funkenlängen) aufgetragen, als Ordinaten die Werte $\mathfrak{d}_1$ für die 3 verschiedenen Kondensatorkreise.

Bei den von mir verwendeten Flaschen zeigt sich also aus den Kurven, daß bei einer Spannung von ca. 18000 Volt pro Flasche (ca. 5 mm Funkenlänge entsprechend) die Schärfe der Resonanz sehr stark abnimmt.

Handelt es sich also darum, möglichst scharfe Resonanz zu erzielen, so

1) Vergl. z. B. J. Zenneck, Elektromagnet. Schwing. und drahtlose Telegraphie, S. 591.

hat man bei Flaschen der von mir untersuchten Art Serienschaltung (b- oder c-Schaltung, Fig. 3) der Flaschen anzuwenden, sobald die Gesamtspannung ca. 5 mm Schlagweite übersteigt.[1])

Entsprechendes muß bei allen beliebigen Flaschen gelten, wenn auch wohl die zulässige Spannung bei den einzelnen Flaschensorten verschieden sein wird.

II.

Nach Abschluß dieser Messungen erschien die Arbeit von A. Jollos[2]), worin dieser die durch Sprühen bedingte Schädigung von Integraleffekt und Resonanzschärfe untersucht und darauf aufmerksam macht, daß **auch die oben erwähnte Deformation der Resonanzkurven eine Folge des Sprühens ist.**[3])

Diese dem Sprühen charakteristische Deformation besteht hauptsächlich darin, daß die Kurven nach der Seite der kleineren Wechselzahlen hin sehr viel flacher abfallen als nach der anderen Seite.

In Fig. 7 ist die Kurve *a* diejenige eines Kondensatorkreises mit einer einzigen Flasche bei 15 mm Schlagweite, wo die Belegungen der Flasche stark sprühten: Sie zeigt die charakteristische Unsymmetrie. Die Kurven *b* und *c* sind Resonanzkurven desselben Kondensatorkreises, *b* als die Funkenlänge auf 3 mm reduziert und das Sprühen der Flaschen dadurch ganz oder nahezu zum Verschwinden gebracht war. Kurve *c* wurde von demselben Kreise bei 3 mm Funkenlänge gewonnen, als ein Widerstand von $6\,\Omega\, CuSO_4$-Lösung in den Kreis eingeschaltet und dadurch künstlich eine Unschärfe der Resonanz hergestellt worden war,

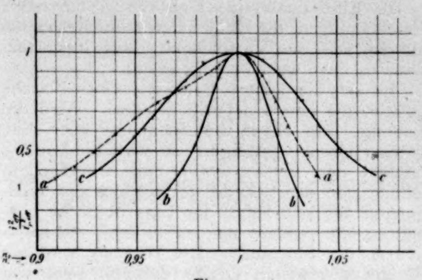


Fig. 7.

die derjenigen von Kurve *a* ungefähr gleich ist. Weder bei *b* noch bei *c* ist eine in Betracht kommende Unsymmetrie vorhanden.

Der **Grund** dieser Unsymmetrie der Resonanzkurve soll im folgenden untersucht werden:

A. Vorerst ist festzustellen, daß die Deformation der Resonanzkurve nicht die **einzige** Folge des Sprühens ist. Hand in Hand geht damit nach meinen Beobachtungen stets eine **Verschiebung des Resonanzpunktes nach der Richtung der kleinen Wechselzahlen.**

Fig. 8 zeigt z. B. die Resonanzkurven des

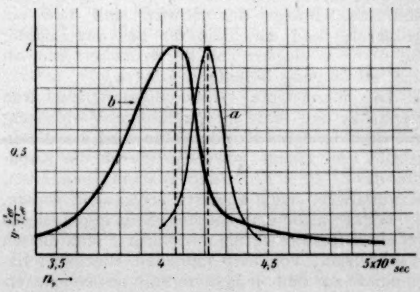


Fig. 8.

Kondensatorkreises mit einer Einzelflasche. Rechts ist die weniger gedämpfte und symmetrisch verlaufende Kurve *a* gezeichnet bei einer Funkenlänge von 3 mm, bei welcher die Flasche noch nicht merkbar sprühte. Die linke Kurve *b* ist die Resonanzkurve desselben Kreises nach einer Steigerung der Funkenlänge auf 15 mm, was ein starkes Sprühen des Kondensators zur Folge hatte. Daß die Änderung der Funkenlänge und die dadurch bedingte Änderung des Selbstinduktionskoeffizienten nicht eine merkliche Änderung der Wechselzahl hervorrief, habe ich durch besondere Messungen an sprühfreien Anordnungen festgestellt.

1) Diese Konsequenz ist schon seit längerer Zeit in der Praxis gezogen worden: Die Station Nauen der Ges. für drahtl. Telegraphie z. B., die bis jetzt mit ca. $1^1/_2$ cm Schlagweite arbeitete, ist mit 3 in Serie geschalteten Flaschenbatterien ausgerüstet.

2) Über Hochfrequenzladung. Dissertat. Straßburg 1907.

3) Schon Rempp fand (Diss. Straßburg 1905. „Dämpfung von Kondensatorkreisen mit Funkenstrecke" und Ann. d. Phys. **17**, 643, 1905) ebenso nach ihm Fischer (Diss. Straßb. 1906 und Ann. d. Phys. **19**, 182, 1906, „Experimentelle Untersuchung gekoppelter Kondensatorkreise), daß die Resonanzkurven von Kondensatorkreisen fast nie den von der Bjerknesschen Theorie geforderten Verlauf zeigen. Die Abweichungen bestehen in 2 Punkten:

1. Die Kurvenzweige verlaufen wohl symmetrisch zur Ordinate des Scheitelpunkts, aber der Abfall derselben erfolgt nicht genau dem theoretischen Gesetz [man bekommt an verschiedenen Stellen verschiedene Werte für $\mathfrak{d}_1 + \mathfrak{d}_2$ (vergl. G. Rempp, Ann. d. Phys. **17**, 644, 1905, die Kurve S. 644)]. Diese Abweichung hängt, wie es scheint, zusammen mit dem nicht exponentiellen Abfall der Amplitude bei Vorhandensein einer Funkenstrecke (G. Jonas, Diss. Straßburg 1907).

2. Die beiden Kurvenzweige verlaufen nicht symmetrisch zur Ordinate des Scheitelpunkts (Rempp, Ann. d. Phys. **17**, 643, Fig. 3, 1905). Diese Abweichung scheint charakteristisch für das Sprühen der Flaschen zu sein.

B. Eine qualitative Erklärung für beide Erscheinungen, die Unsymmetrie der Resonanzkurven wie die Verschiebung des Resonanzpunktes liegt wohl in folgendem:

Es sei die äußere Belegung einer Flasche positiv, die innere negativ geladen. Wird die Ladung, und damit die Spannung über eine gewisse Grenze gesteigert, so wird die Ladung infolge der Luftionisation und Oberflächenleitung von dem Rande der metallischen Belegungen aus sich längs der Glasoberfläche ausbreiten, die positive an der Außen-, die negative an der Innenseite. Die Wirkung wird bis zu einem gewissen Grade dieselbe sein, wie wenn die Belegungen um ein Stück verlängert, die Kapazität vergrößert worden wäre.[1])

Setzen die schnellen Schwingungen ein, so wird sich diese Ladung des unbelegten Teils der Flasche und die dadurch bedingte zusätzliche Kapazität an der Schwingung beteiligen. Infolgedessen tritt eine Erniedrigung der Wechselzahl ein.[2])

Diese Erniedrigung der Wechselzahl wird aber nicht derselben Art sein, wie wenn einfach den Belegungen eine zweite Flasche durch metallische Verbindung parallel geschaltet wäre. Die leitende Verbindung des unbelegten mit dem belegten Teile der Flasche ist ja durch kleine Fünkchen (eben das Sprühen) hergestellt, die bald hier bald dort in unregelmäßiger Weise auftreten. Infolge davon wird sich bald ein größerer, bald ein kleinerer Teil der Ladung auf dem unbelegten Teil der Glasoberfläche an der Schwingung beteiligen können.

Die inkonstante Größe dieser parasitären Kapazität und ihre unregelmäßige Verbindung mit dem belegten Kondensator wird die Wechselzahl von einem gewissen (durch die Kapazität des belegten Teiles nahezu allein bestimmten) Maximalwert nach abwärts schwanken lassen.

Wirkt also ein solcher Schwingungskreis auf einen Resonanzkreis und variiert man dessen Wechselzahl, von den schnellen Wechseln beginnend zu den langsameren, so ist zu erwarten, daß die Amplitude scharf ansteigt, sobald man sich dieser maximalen Wechselzahl nähert. Sie wird aber einen verhältnismäßig hohen Wert behalten, solange die Wechselzahl des Resonanzkreises in demjenigen Gebiete bleibt, innerhalb dessen die Schwingungszahlen des Primärkreises hin und her schwanken. Die Folge ist demnach eine bedeutende Verbreiterung der Resonanzkurve in der Richtung der kleineren Wechselzahlen.

1) Auf die Vergrößerung der Kapazität infolge des Sprühens hat schon J. A. Fleming (The principles of electric wave telegraphy 1906, S. 132) hingewiesen.

2) Daraus erklärt sich, daß das starke Sprühen erst beim Einsetzen der Schwingung auftritt. Die Bedingung dafür ist eine Spannungsdifferenz zwischen der Ladung des belegten und des unbelegten Teils der Flasche.

Die Unschärfe der Resonanz, die durch das Sprühen hervorgerufen wird, ist bei dieser Auffassung nicht nur eine Folge des Energieverlustes, sondern in erster Linie des durch das Sprühen bedingten Schwankens der Wechselzahl.

C. Wenn diese Überlegung richtig ist, müßte man die beim Sprühen beobachteten Erscheinungen auch auf folgende Weise künstlich herstellen können:

Der Kapazität C in Fig. 9, bestehend aus

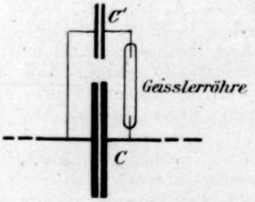


Fig. 9.

einer Flasche, wurde ein kleiner Kondensator C' (= 200 cm), der die parasitäre Kapazität des unbelegten Flaschenteiles beim Sprühen markieren sollte, parallel geschaltet. Die Verbindung zwischen beiden Kondensatoren wurde durch eine Luftstrecke (hart evakuierte Geißlerröhre) hergestellt.

Die Resonanzkurve (Fig. 10c), die ich in diesem Falle erhielt, zeigt in der Tat durchaus denselben Charakter wie man ihn beim Sprühen erhält.

Kurve *a*, Fig. 10, ist die Resonanzkurve als die Kapazität C allein im Kreise sich befand, *b* die Kurve als C und C' direkt metallisch verbunden waren. Die Funkenlänge war 3 mm, also merkbares Sprühen nicht vorhanden.

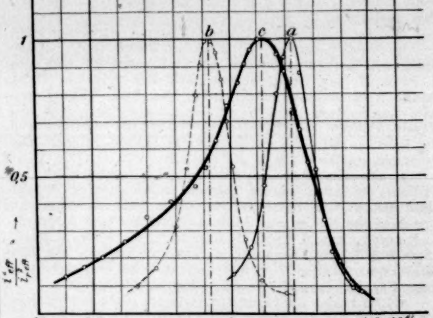


Fig. 10.

D. Es könnte zweifelhaft erscheinen, ob nicht außer dem Sprühen noch die dielektrische Hysteresis bei den Versuchen eine wesentliche Rolle spielt (Änderung des Frequenzfaktors und der Verluste bei verschiedener Belastung). Daß dies nicht der Fall ist, wurde nachgewiesen, indem durch Einbringen der Flasche in Öl das Sprühen ganz oder zum größten Teil verhindert wurde.[1] Es verschwanden dann auch alle oben beschriebenen Anomalien. Die Werte des sich ergebenden Dekrements sind in Fig. 6 eingetragen und durch die gestrichelte Kurve verbunden.

E. Es lag die Vermutung nahe, daß das Sprühen durch Bestrahlen der Flaschen mit ultraviolettem Licht gesteigert würde. Die praktische Folge wäre gewesen, daß man in Anlagen für drahtlose Telegraphie das Licht der Funkenstrecke, event. auch das Tageslicht hätte von den Kondensatoren abblenden müssen. Die Versuche zeigten indes weder einen merkbaren Einfluß des Lichtes der Funkenstrecke, noch einer Bogenlampe von 35 Amp., noch einer Quecksilberdampflampe aus Quarzglas.

F. Einige andere praktische Folgerungen ergeben sich aber aus dem Ganzen:

1. Da sich mit zunehmender Belastung der Flaschen, also mit zunehmender Funkenlänge, die Resonanzlage ändert, so ist es bei Stationen für drahtlose Telegraphie unbedingt erforderlich, die Abstimmung zwischen Kondensatorkreis und Antenne bei derjenigen Funkenlänge vorzunehmen, welche beim Telegraphieren tatsächlich zur Verwendung kommt.

2. Die Größe der durch das Sprühen bedingten parasitären Kapazität hängt für zylindrische Flaschen bei vorgegebener Glassorte und Spannung jedenfalls nur ab vom Umfang des Randes der Belegung, ist also dem Flaschendurchmesser proportional. Die Änderung der Wechselzahl fällt aber prozentisch um so kleiner aus, je größer die Kapazität der Flasche im Verhältnis zu dieser parasitären Kapazität ist. Es muß deshalb vorteilhaft sein, den Flaschendurchmesser möglichst klein gegen Flaschenlänge zu nehmen.

Die sehr hohen schmalen Flaschen, die in der Praxis z. B. von der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie verwendet werden, sind also in dieser Beziehung günstiger als die niedrigen, verhältnismäßig breiten Flaschen, die in physikalischen Instituten meist zur Verwendung kommen.

Für die Hilfe und Ratschläge bei den Versuchen bin ich Herrn Prof. Dr. Zenneck, auf dessen Anregung ich auch diese Arbeit machte, zu großem Danke verpflichtet.

Braunschweig, physikal. Institut der techn. Hochschule, im Juni 1907.

(Eingegangen 11. Juli 1907.)

[1] Daß dies ein für die Flaschen sehr gefährliches Mittel ist, ist bekannt (vgl. E. Lecher, diese Ztschr. 4, 35, 1902, Anmerkung). Zwei der ca. 5 mm dicken Flintglasflaschen sind denn auch bei den Versuchen bei 1,2 bezw. 1,5 cm Schlagweite (Funkenkugelradius 1 cm) durchgeschlagen worden.

Über die Elektrisierung des menschlichen Körpers bei einigen Bewegungen.

Von S. Tereschin und A. Georgiewsky.

Im achten Bande der Ann. d. Phys. (1902) wurde von Herrn A. Heydweiller eine Notiz „Über Selbstelektrisierung des menschlichen Körpers" veröffentlicht. Der Verfasser hat festgestellt, daß bei Biegung des Kniegelenkes der obere Teil des Körpers positiv, der untere negativ elektrisch wird; das Biegen des Ellbogengelenkes erregt in der Hand eine negative Ladung, welche beim Strecken in eine entgegengesetzte übergeht. Die Potentialgröße, bis zu welcher die Teile des Körpers dabei geladen werden, hängt von der Feuchtigkeit und der Temperatur der Luft ab; sie ist außerdem bei verschiedenen Personen verschieden. In den Versuchen von Herrn Heydweiller schwankte das Potential zwischen einigen Hunderten und Tausenden Volt.

Von dem Einflusse der Kleidung absehend, führt Herr Heydweiller die Erscheinung ausschließlich auf die physiologischen Wirkungen zurück und weist darauf hin, daß das Zeichen der Elektrisierung dem Zeichen der elektromotorischen Kraft entspricht, die sich am Körper nach Du Bois Reymond bei Muskeldeformationen stattfindet.

Die obenangeführten Tatsachen sind einzeln dastehend, denn, wie es scheint, sind die Versuche von Herrn Heydweiller von niemand wiederholt und weiter verfolgt worden. Die Erklärung aber, welche Herr Heydweiller diesen interessanten und an und für sich neuen Erscheinungen gibt, steht „im Widerspruch mit der üblichen Anschauung, die dem menschlichen Körper den verhältnismäßig guten Leitern der Elektrizität zuzurechnen pflegt." Es schien uns nicht ohne Bedeutung zu sein, diesen Widerspruch etwas mehr aufzuklären.

Im folgenden wollen wir auf Grund unserer eigenen Beobachtungen versuchen, den Heydweillerschen Erscheinungen eine andere, einige Details der Erscheinung besser darstellende Erklärung zu geben.

Die Anordnung unserer Versuche war im allgemeinen dieselbe, wie bei Herrn Heydweiller. Ein Quadrantenpaar des Thomsonschen Elektrometers war zur Erde abgeleitet, während das andere mit einer horizontalen

auf Paraffin isolierten Metallscheibe von 15 cm Querschnitt verbunden war. Mit Hilfe des Paraffins war auf der Scheibe eine dickwandige aufrecht stehende Glasröhre, von 7 cm Querschnitt und 9,5 cm Höhe, befestigt worden. Die Röhre diente als Stütze für die Hand, welche auf die obere Öffnung der Röhre aufgelegt und in solcher Weise von der Scheibe immer gleich weit war. Die Versuchsperson selbst befand sich auf einem Isolierschemel. In einer anderen Reihe von Experimenten, die den Zweck hatten, die Art des elektrischen Zustandes des oberen und bzw. unteren Teiles des Körpers bei einer und derselben Bewegung des letzteren zu bestimmen, wurde ein Quadrantenpaar des Elektrometers metallisch mit einem Drahtzylinder verbunden, welcher auf die Schultern der Versuchsperson aufgesetzt, oder auf den Schemel in der Weise, daß er die Beine umringte, gestellt wurde. Vor jeder einzelnen Beobachtung wurde sowohl das Elektrometer, wie auch der Körper der Versuchsperson zur Erde abgeleitet. Die Empfindlichkeit des Elektrometers war eine solche, daß die Elektrometernadel eine Ablenkung von etwa 80 Teilen der Skala gab, als die Versuchsperson isoliert gestellt und die Hand auf der obengenannten Glasröhre haltend, bis auf 20 Volt geladen wurde.

Unsere ersten Versuche bestätigten wenigstens qualitativ die Beobachtungen von Herrn Heydweiller vollständig. Kniebeuge bewirkt eine positive, Strecken des Knies — eine negative Elektrisierung der Hand. Der Effekt ist so bedeutend, daß man denselben schon mit dem Elektrometer von Kolbe mit einem Kondensator leicht bestätigen kann. (Der Ablenkungswinkel des Aluminiumblättchens erreichte $50^0 - 60^0$.) Zugleich wird die Art des elektrischen Zustandes im oberen und unteren Teile des Körpers bei ein und derselben Bewegung ganz genau bestimmt. Wenn, nämlich der obengenannte Drahtzylinder auf die Schultern aufgesetzt ist, so zeigt das Elektrometer bei der Kniebeugung eine positive, beim Strecken der Knie — eine negative Elektrisierung an; wenn aber der Zylinder auf dem Schemel steht, so erhält man eine positive Ladung beim Strecken und eine negative beim Biegen der Knie. Die aus diesen vorläufigen Versuchen erlangten Resultate stimmten mit den Beobachtungen Herrn Heydweillers nur quantitativ nicht überein. Die Potentiale von Hundert Volt, von denen Herr Heydweiller spricht, haben wir bei unseren Versuchen nicht beobachtet, ausgenommen den einzigen Fall, wenn die Versuchsperson (bekleidet) vor dem Experimente sich in Bewegung befand. Größtenteils war die Elektrisierung im Durchschnitt 10—15 Volt.

Als wir aber zu den Experimenten mit der unbekleideten Versuchsperson übergegangen waren, entstand bei uns der Zweifel, ob die Erklärung, welche Herr Heydweiller den von ihm festgestellten Tatsachen gibt, richtig sei. Herr Heydweiller weist darauf hin, daß die Elektrisierung des Körpers mit statischer Ladung bei der Bewegung desselben nicht vom Reiben (z. B. des Körpers an der Kleidung) abhängt, denn ohne Kleider erhält man dieselben Resultate. Unsere Beobachtungen führen zu einer anderen Folgerung.

Eine Reihe bei verschiedenen Umständen wiederholter Versuche mit drei verschiedenen, als Objekt benutzten Personen (bekleidet und auch unbekleidet) gab folgende Resultate:

1. Die Elektrisierung des Körpers bei der Kniebeuge und beim Strecken der Knie ohne Kleidung ist gar nicht vorhanden oder nur sehr gering. Die Änderung des Potentials des Körpers beträgt nur wenige Volt.

2. In den Fällen, in welchen die Elektrisierung stattfindet, ist dieselbe in ein und demselben Teile des Körpers (ohne Kleidung) beim Biegen und resp. Strecken des Knies nach dem Zeichen verschieden.

3. Die Versuche ohne Kleidung zeigen keinen Unterschied in der Elektrisierung der Hand und des Schenkels bei ein und derselben Bewegung des Körpers.

4. Wie auf die Art der Ladung, so auch auf seine absolute Größe hat das Material des Isolierschemels, auf welchem die Versuchsperson (ohne Kleidung) steht, einen zweifellosen Einfluß. Auf einem hölzernen Schemel ist die Elektrisierung der Hand beim Kniebeugen eine positive, wenn aber die Versuchsperson auf Glas steht, — eine negative. Im letzten Falle ist die absolute Größe der Ladung bedeutender, als im ersten. Wollenes Tuch Seide, Paraffin, Ebonit und eine isolierte Metallplatte, als Decke für den Schemel benutzt, geben qualitativ dasselbe Resultat, wie Holz.

5. Der Einfluß der Kleidung zeigt sich in folgendem: a) wenn die Kleidung der Versuchsperson nur aus Baumwolle (Wäsche) oder nur aus Wolle (d. h. die wollenen Teile der Kleidung unmittelbar dem Körper anliegend) besteht, so ist beim Kniebeugen auf einem hölzernen Isolierschemel, die Ladung negativ, und beim Strecken der Knie positiv. b) Die Elektrisierung ändert sich, wenn man über das baumwollene Gewebe noch ein wollenes Kleid anzieht. c) Die stärkste Elektrisierung beobachtet man unter den gleichen Bedingungen in dem Falle, wenn unmittelbar auf den Körper eine wollene Kleidung (Tuch) angezogen ist (in unseren Versuchen erreichte die Elektrisierung in diesem Falle 50 Volt), die geringste — in dem Falle, wenn die wollene und die baumwollene Kleidung aufeinander angezogen sind, wobei

die obere Kleidung mit der dem Körper entgegengesetzten Elektrizität sich ladet.

6. Bei der Kniebeuge verkleinert sich die Kapazität des Systems: Körper — Isolierschemel. In einem von unseren Versuchen wurde die zu prüfende auf einem isolierten hölzernen Schemel stehende Person bis auf 40 Volt geladen. Beim Kniebeugen erhöhte sich das Potential bis 50 Volt, also die Kapazität verkleinerte sich auf 20 Proz. ihrer ursprünglichen Größe.

Alle obengenannten Tatsachen zeigen, wie es uns scheint, in genügendem Maße, daß man den Grund der von Herrn Heydweiller beobachteten Elektrisierung nicht in der Verkürzung der Muskeln, sondern im Reiben der Füße der Versuchsperson an dem Schemel, auf welchem sie steht, wie auch im Reiben der Kleidung an dem Körper und der Oberkleider an den Unterkleidern zu suchen hat. Wenn man sich an die Erklärungen des Herrn Heydweiller hält, so wird es nicht klar, warum die Art der Ladung sich ändert, wenn man den hölzernen Isolierschemel durch eine gläserne Platte ersetzt, während dieser Umstand sich leicht erklären läßt, wenn man das Reiben der Fußsohlen an dem Schemel in Betracht zieht.

In der Tat bilden einerseits der menschliche Körper, anderseits die obengenannten Materialien die folgende Spannungsreihe für Reibungselektrizität: Glas, menschlicher Körper, Wolle, Baumwolle, Holz, Seide, Paraffin, Ebonit.

Aus dieser Reihe sieht man, daß nur Glas beim Reiben an dem Körper positiv elektrisch wird, alle anderen Materialien — negativ. Wir haben gesehen, daß die Kniebeuge (in bekleidetem Zustande) auf dem Schemel nur in dem Falle eine negative Ladung an der Hand erregte, wenn der Schemel mit einer Glasplatte bedeckt war, in allen anderen Fällen wird die Hand beim Biegen des Knies positiv geladen.

Der Unterschied in der Art und Größe der Ladung, den wir beim Wechsel der Kleidung an der Versuchsperson bemerkten, erklärt sich leicht, wenn man das Reiben des Körpers an der Kleidung und einer Kleidung an der anderen in Betracht zieht. Hat nämlich die Versuchsperson nur eine Art der Kleidung (wollene oder baumwollene) an, so bewirkt die Kniebeuge auf dem Schemel eine negative, das Strecken der Knie eine positive Elektrisierung der Hand, unabhängig von der Art der Kleidung und in Übereinstimmung mit der oben angeführten Spannungsreihe: in derselben befinden sich Wolle und Baumwolle auf der negativen Seite in Beziehung des menschlichen Körpers. Wenn aber über das baumwollene noch ein wollenes Kleid angezogen ist, so tritt die schwächere Elektrisierung beim Reiben der Baumwolle an dem Körper zurück und die Elektrisierung der Hand wird durch das Reiben der Baumwolle an der Wolle bestimmt.

Wenn wir auf Grund des Obigen zulassen, daß die Elektrisierung des Körpers bei der Bewegung vom Reiben herrührt, stoßen wir auf eine andere Frage. Wie läßt sich nämlich der Unterschied in der Art der Elektrisierung beim Biegen und Strecken der Knie erklären?

Für den Fall, wenn die Versuchsperson ihre Kleidung anbehält, kann man die folgende Erklärung geben. Zuerst wollen wir nur die Versuche in Betracht ziehen, bei welchen die Rede nur von einer Art Kleidung (Wolle oder Baumwolle) ist.

Die Versuchsperson, die sich auf einem isolierten Schemel befindet, wird vorher zur Erde abgeleitet, wobei das Kleid, infolge des verhältnismäßig schlechten Leitungsvermögens des Kleidungsstoffes die von der Reibung an dem Körper herrührende negative Elektrizität teilweise beibehält. Bei der Kniebeuge reibt sich der Stoff an dem Körper hauptsächlich in den biegsamen Teilen des letzteren, z. B. in den Knien. Die durch die Reibung entstandene Elektrisierung tritt aber wenig zutage, weil die sich reibenden Flächen fest aneinander anliegen und gewissermaßen die Belegungen des Kondensators bilden. Andererseits ruft das Kniebeugen an den Stellen, wo keine unmittelbare Berührung zwischen dem Körper und der Kleidung stattfindet, im allgemeinen eine Verringerung des Zwischenraumes hervor; die übrigbleibende negative Ladung des Kleidungsstoffes führt eine positive Elektrisierung der nächstliegenden Teile der Oberfläche des Körpers herbei, während die negative Ladung auf weiter entfernte Teile übergeht; auf diese Weise bewirkt die Kniebeuge eine negative Elektrisierung der Hand. Beim Strecken der Knie entfernt sich das Kleid von der Oberfläche des Körpers in den biegsamen Teilen des letzteren; am Körper, der vor dem Strecken der Beine zur Erde abgeleitet worden ist, wird dabei die positive und am Kleide die negative Ladung befreit.

Die Elektrisierung ist schwächer, wenn die Kleidung aus Baumwolle besteht, weil die Baumwolle viel schlechter isoliert als die Wolle; infolgedessen gleichen sich die entgegengesetzten Ladungen des Körpers und der Baumwolle schneller aus, als diejenigen, welche durch die Reibung der Wolle an dem Körper entstehen.

Wenn aber über dem baumwollenen Stoff sich noch ein wollener befindet, so erhält die Reibung der Wolle an der Baumwolle die überwiegende Bedeutung, weil die erste (Wolle), als besserer Isolator die Ladung länger behält, als die Baumwolle, deren Elektrizität zum Teil durch die Ladung des Körpers neutralisiert

wird. Beim Reiben der Wolle an Baumwolle wird die erste positiv, die zweite negativ elektrisch. Die Kniebeuge bewirkt, daß die positive Elektrizität der Wolle eine negative Ladung auf den nächstliegenden und eine positive auf den weiter entfernten Teilen der Oberfläche des Körpers induziert. Das geschieht überall, wo keine unmittelbare Berührung der Baumwolle mit dem Körper einerseits, mit der Wolle andrerseits, stattfindet. Beim Strecken der Knie, nachdem der Körper zur Erde abgeleitet worden ist, entfernt sich das Kleid von der Oberfläche des Körpers an den Stellen, wo Kleid und Körper beim Kniebeugen in unmittelbarer Berührung waren. Das Elektrometer zeigt am Körper eine negative, und am Kleide an den Stellen, wo beim Kniebeugen die Biegungen stattfanden, eine positive Ladung an. (Experiment mit dem obengenannten Drahtzylinder, der die auf dem Schemel stehenden Beine der Versuchsperson umringte.)

Etwas schwerer ist es den Unterschied in der Art der Elektrisation beim Biegen und Strecken des Gelenkes zu erklären, wenn die Versuchsperson diese Bewegungen unbekleidet ausführt. Eine von den möglichen Erklärungen ist die folgende. Der Körper wird zur Erde abgeleitet; in den Punkten der Fußsohlen, wo keine unmittelbare Berührung des Körpers mit dem Isolierschemel stattfindet, entwickeln sich auf der Oberfläche der ersteren Ladungen, die der Art nach der Ladung des Schemels entgegengesetzt sind; die gleichnamige Ladung wird durch den Körper zur Erde abgeleitet. Beim Kniebeugen entfernt sich ein Teil der Sohle von dem Schemel; ein Teil der im Körper vorhandenen Ladung wird frei, und an der Hand entwickelt sich die Elektrizität, die der Art nach der Ladung des Schemels entgegengesetzt ist (negativ, wenn der Schemel mit einer Glasplatte bedeckt ist, positiv bei anderen Materialien). Beim Strecken des Knies kommt der aufgehobene Teil der Fußsohle wieder in Berührung mit dem Schemel, und die Ladung des letzteren teilt sich dem Körper mit.

Es wäre zum Schluß wünschenswert, noch auf folgendes die Aufmerksamkeit zu richten. Herr Heydweiller hält es auf Grund der von ihm beobachteten Tatsachen für möglich, „daß auf verschiedenen Teilen des Körpers entgegengesetzte Ladungen von beträchtlicher Spannung längere Zeit nebeneinander bestehen können, im Widerspruch mit der üblichen Anschauung, die den menschlichen Körper den verhältnismäßig guten Leitern der Elektrizität zuzurechnen pflegt.“ Unsere Versuche, von denen einige an kalten Wintertagen ausgeführt wurden, wenn die Feuchtigkeit im Laboratorium sehr gering war, weisen im Gegenteil auf eine gute Leitungsfähigkeit des menschlichen Körpers hin: mit einer Batterie von 20 Akkumulatoren durch den Körper verbunden, erreicht das Elektrometer seine definitive Ladung (40 Volt) in weniger als 0,5 Sekunden.

Es ist wohl anzunehmen, daß in den Fällen, wo man am Körper eine statische von der Reibung herrührende Ladung beobachtet, entweder die Haare oder die Kleidung als Ort der Akkumulation anzuzeigen sind.

St. Petersburg, den 20. Juni 1907, physikalisches Laboratorium der Kaiserlichen Militärmedizinischen Akademie.

(Eingegangen 12. Juli 1907.)

Variationsprinzipe der Wärmetheorie.

Von Max Born und Erich Oettinger.

Einleitung.

Die abstrakte Thermodynamik gipfelt in dem Clausiusschen Satze, daß die Entropie eines abgeschlossenen Systems, d. h. eines Systems, dessen Energie konstant bleibt, bei jedem irreversiblen Prozesse zunimmt.

Es liegt nahe, zu untersuchen, wieweit dieser Satz umgekehrt geeignet ist, den Ablauf von Naturvorgängen zu bestimmen. Vorliegende Arbeit ist ein Versuch in dieser Richtung, und zwar für den speziellen Fall der Wärmeleitung zwischen kompressibeln Flüssigkeiten.

H. A. Lorentz weist in seiner Abhandlung „Über den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik“ [1]) darauf hin, daß die auf das Wachstum der Entropie oder die Abnahme der freien Energie bezüglichen Aussagen der mechanischen Wärmetheorie „eine gewisse Ähnlichkeit“ haben mit den Sätzen der Mechanik, die das Gleichgewicht eines unter dem Einfluß konservativer Kräfte stehenden Systems und den Übergang aus einer Gleichgewichtslage in eine andere durch das Verhalten der potentiellen Energie bestimmen. Man kann diese Sätze so formulieren, daß im stabilen Gleichgewicht die potentielle Energie ein Minimum gegenüber allen mit den Bedingungen des Systems verträglichen Nachbarlagen ist, und daß, sobald durch Veränderung dieser Bedingungen Nachbarlagen mit kleinerer potentieller Energie möglich werden, von selbst Bewegung in der Richtung sinkender potentieller Energie eintritt.

Die erste dieser beiden Aussagen ist zur Bestimmung des Gleichgewichts auch unter Berücksichtigung der thermischen Erscheinungen geeignet. Es zeigt sich aber, daß sie

1) H. A. Lorentz, Abhandlungen über theoretische Physik 1, 224, § 25.

hier auch ersetzt werden kann durch den äquivalenten Satz, daß im thermisch-elastischen Gleichgewichte die Entropie des Systems ein Maximum hat. Der zweite Satz der Mechanik geht offenbar über die Statik hinaus, da er eine Aussage über die bei Veränderungen der Bedingungen eintretende Bewegung enthält; man kann ihn als Teil des d'Alembertschen Prinzips ansehen. Der Satz besagt aber nichts Genaueres über den Verlauf der Bewegung und erlaubt vor allem keinen Schluß dahin, ob das mechanische System in einer neuen Gleichgewichtslage mit kleinerer potentieller Energie zur Ruhe kommt. Tatsächlich ist das ja auch nicht der Fall, da das mechanische System in Schwingungen geraten wird, die nie von selbst aufhören. Anders liegt es in der Thermodynamik; auch hier kann man einen analogen Satz über die Richtung der eintretenden Veränderung aussprechen, und zwar wird dieser so zu formulieren sein, daß bei festgehaltenem Gesamtvolumen und fester Gesamtenergie, bei geeigneter Veränderung der inneren Bedingungen (die wir „Auslösung" nennen) die Zustandsänderung in Richtung wachsender Entropie eintritt. Da aber, wie man kurz sagen kann, die Wärme keine Trägheit besitzt und nicht schwingt, so kann man hier weitergehen. Tatsächlich kann man alle irreversibeln Vorgänge, die sich innerhalb eines abgeschlossenen Systems abspielen, soweit sie mit Wärmeleitung zu tun haben (Reibung bleibt außer Betracht), durch ein einfaches Axiom in einer für die meisten Zwecke hinreichenden Weise beschreiben. Dabei wird, wie wir schon andeuteten, die Art der Abänderung der inneren Bedingungen wesentlich sein und wir werden den Begriff der „Auslösung eines Vorganges" einführen. Reversible Prozesse zwischen den Teilen eines Systems sind natürlich nicht ohne äußere Energiezufuhr möglich; sie treten ein bei einer anderen Art der Änderung der inneren Bedingungen, die nicht nur „auslösend" ist (nämlich bei kontinuierlicher Veränderung von Parametern, die in den Bedingungsgleichungen auftreten), und werden durch ein zweites Axiom definiert. Dabei zeigt es sich, daß es zur Herbeiführung aller inneren reversibeln Vorgänge, auch des reversibeln Wärmeaustausches, genügt, die äußere Energie in Form von Arbeit zuzuführen. Es reicht hin, alle Betrachtungen an einem System anzustellen, das aus zwei elastisch und thermisch aufeinander wirkenden Flüssigkeiten besteht.

1. Teil. Thermostatik.

§ 1. I. Zur Einführung betrachten wir eine kompressible Flüssigkeit vom Standpunkte der Elastizitätstheorie aus, lassen also ihre thermischen Eigenschaften außer acht. Bekanntlich ist eine solche definiert, wenn man ihre Energiedichte ε als Funktion des spezifischen Volumens v kennt. Ist das Gesamtvolumen V gegeben, so wird das Gleichgewicht durch die Forderung definiert, daß die Gesamtenergie ein Minimum sein soll:

$$\int_{V_0} \varepsilon(v)\,d\tau = \text{Min.}, \tag{1}$$

während

$$\int_{V_0} v\,d\tau = V, \tag{1'}$$

wobei die Integration über das (willkürlich festgelegte) Anfangsvolumen V_0 zu erstrecken ist. Mit Hilfe eines konstanten Lagrangeschen Faktors p erhält man die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{d\varepsilon}{dv} = -p. \tag{2}$$

Wir nennen p **den auf die Flüssigkeit ausgeübten Druck.** Wir rechnen diesen positiv, wenn er nach innen gerichtet ist (Druck) negativ, wenn er nach außen gerichtet ist (Zug); bei allen Gasen wird er also positiv sein.

Aus (2) folgt, daß v innerhalb V_0 konstant ist. Man kann, ohne p zu berechnen, direkt v finden, denn aus (1') folgt:

$$v \cdot V_0 = V.$$

Experimentell findet man gewöhnlich nicht direkt die Funktion ε, sondern $p(v)$; man erhält dann ε gemäß (2) aus der Gleichung:

$$\varepsilon = -\int p\,dv + \text{const.}$$

Da ein Minimum vorliegt, muß die Legendresche Bedingung

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2} = -\frac{\partial p}{\partial v} > 0 \tag{3}$$

erfüllt sein; d. h. der Druck nimmt mit wachsendem Volumen ab (der Zug zu).

II. Ferner ist nötig, vorbereitend die Frage nach dem Gleichgewichtszustande zweier, durch einen beweglichen, masselosen Kolben voneinander getrennten, elastischen Flüssigkeiten zu behandeln. Zunächst werden die Kolben festgehalten; in den beiden Teilräumen V_1, V_2 des Gesamtvolumens V sei dann jede der beiden Flüssigkeiten für sich im Gleichgewicht, das nach den Regeln von § 1, I, bestimmt wird, dabei mögen die Drucke p_1, p_2 herrschen.

Läßt man jetzt die Kolben frei, so wird Bewegung eintreten. Die dabei entstehende kinetische Energie wird, wenn wir jetzt prinzipiell die eintretenden thermischen Änderungen vernachlässigen, niemals von selbst verschwinden. Es wird also niemals von selbst Gleichgewicht eintreten. Man hat also, um dieses herzustellen, die kinetische Energie fortzuführen, in äußere Arbeit (oder Wärme) zu verwandeln.

Die Gesamtenergie wird dadurch verkleinert; der neue Gleichgewichtszustand ist offenbar zu definieren durch die Forderung:

$$\int_{V_{01}} \varepsilon_1(v_1)\,d\tau + \int_{V_{02}} \varepsilon_2(v_2)\,d\tau = \text{Min.}, \tag{4}$$

während

$$\int_{V_{01}} v_1\,d\tau + \int_{V_{02}} v_2\,d\tau = V. \tag{4'}$$

Dann hat man wieder die Lagrangeschen Gleichungen, wenn p der konstante Multiplikator ist:

$$\frac{\partial \varepsilon_1(v_1)}{\partial v_1} = -p, \quad \frac{\partial \varepsilon_2(v_2)}{\partial v_2} = -p. \tag{5}$$

Hieraus folgt, daß v_1, v_2 konstant sind. Man findet ihre Werte aus den beiden Gleichungen:

$$\begin{aligned} v_1 V_{01} + v_2 V_{02} &= V \\ \frac{\partial \varepsilon_1(v_1)}{\partial v_1} - \frac{\partial \varepsilon_2(v_2)}{\partial v_2} &= 0. \end{aligned} \tag{5'}$$

Sind $\overline{v_1}$, $\overline{v_2}$ die Lösungen dieser beiden Gleichungen, so kann man aus einer der Gleichungen (5) den gemeinsamen Wert $\overline{p}$ der Drucke in beiden Flüssigkeiten bestimmen.

Man zeigt leicht, daß dieser Wert $\overline{p}$ zwischen den Anfangswerten p_1, p_2 liegt. Wegen der Ungleichung (3), der die Energiefunktion jedes der beiden Gase genügen möge, hat man nämlich:

$$\frac{p_1 - \overline{p}}{v_1 - \overline{v_1}} < 0, \quad \frac{p_2 - \overline{p}}{v_2 - \overline{v_2}} < 0;$$

da nun wegen der aus der Gleichung

$$v_1 V_{01} + v_2 V_{02} = \overline{v_1} V_{01} + \overline{v_2} V_{02}$$

sich ergebende Ungleichung

$$\frac{v_1 - \overline{v_1}}{v_2 - \overline{v_2}} = -\frac{V_{02}}{V_{01}} < 0$$

$v_1 - \overline{v_1}$ und $v_2 - \overline{v_2}$ entgegengesetzte Vorzeichen haben, haben auch $p_1 - \overline{p}$ und $p_2 - \overline{p}$ entgegengesetzte Zeichen; also liegt $\overline{p}$ zwischen p_1 und p_2.

III. Der Minimalwert E_M, den die Gesamtenergie im Gleichgewichte erreicht, hängt ab von der Wahl des Gesamtvolumens V. Wir stellen nun die Frage, wie man V zu wählen hat, damit E_M einen vorgegebenen Wert $\overline{E}$ annimmt. Wir wollen diese Frage gleich für den in II behandelten Fall zweier elastisch aufeinander wirkender Flüssigkeiten behandeln. Sie wird beantwortet durch folgenden Satz:

Löst man die Gleichungen

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1(v_1), \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_2(v_2) \tag{6}$$

nach v_1, bzw. v_2 auf, so daß man hat:

$$v_1 = v_1(\varepsilon_1), \quad v_2 = v_2(\varepsilon_2), \tag{6'}$$

und betrachtet man das Variationsproblem

$$V = \int_{V_{01}} v_1(\varepsilon_1)\,d\tau + \int_{V_{02}} v_2(\varepsilon_2)\,d\tau = \text{Extr.}, \tag{7}$$

während

$$\int_{V_{01}} \varepsilon_1\,d\tau + \int_{V_{02}} \varepsilon_2\,d\tau = \overline{E}, \tag{7'}$$

so ist der Extremwert V_M gleich jenem gesuchten Wert V des Volumens, für den $E_M = \overline{E}$ wird.

Die Lösungen $\overline{\varepsilon_1}$, $\overline{\varepsilon_2}$, $\overline{v_1} = v_1(\overline{\varepsilon_1})$, $\overline{v_2} = v_2(\overline{\varepsilon_2})$ des Problems (6) bestimmen sich nämlich aus den Gleichungen:

$$\overline{\varepsilon_1} \cdot V_{01} + \overline{\varepsilon_2} \cdot V_{02} = \overline{E} \tag{8a}$$

$$\frac{\partial v_1(\overline{\varepsilon_1})}{\partial \varepsilon_1} - \frac{\partial v_2(\overline{\varepsilon_2})}{\partial \varepsilon_2} = 0 \tag{8b}$$

und der Minimalwert wird:

$$\overline{v_1} \cdot V_{01} + \overline{v_2} \cdot V_{02} = V_M. \tag{8c}$$

Nach (5′) aber kann man die 2 Gleichungen auch schreiben:

$$\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1} - \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial v_2} = 0. \tag{8d}$$

Wählt man nun $V = V_M$, so bestimmen sich die Lösungen $\overline{\overline{v_1}}$, $\overline{\overline{v_2}}$, $\overline{\overline{\varepsilon_1}} = \varepsilon_1(\overline{\overline{v_1}})$, $\overline{\overline{\varepsilon_2}} = \varepsilon_2(\overline{\overline{v_2}})$ des Problems (4) aus den Gleichungen (5′), S. 574, die mit den Gleichungen (8c, d) übereinstimmen, und der Minimalwert E_M bestimmt sich durch die Gleichung:

$$\overline{\overline{\varepsilon_1}} \cdot V_{01} + \overline{\overline{\varepsilon_2}} \cdot V_{02} = E_M.$$

Vergleichen wir diese mit (8a), so sehen wir, daß

$$\overline{E} = F_M$$

ist, w · r · b · w.

Daraus folgt, daß das Variationsprinzip (4) durch das Prinzip (7) zu ersetzen ist, wenn die Gesamtenergie gegeben ist; es wird dann das Volumen ein Minimum oder Maximum, je nachdem $p > 0$ oder $p < 0$ ist.

Denn es ist:

$$v_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon_v}$$

$$v_{\varepsilon\varepsilon} = -\frac{\varepsilon_{vv}}{\varepsilon_v{}^3};$$

da nun

$$\frac{\partial^2 \varepsilon_1}{\partial v_1{}^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 \varepsilon_2}{\partial v_2^2} > 0,$$

so sind

$$\frac{\partial^2 v_1}{\partial \varepsilon_1{}^2}, \quad \frac{\partial^2 v_2}{\partial \varepsilon_2{}^2}$$

positiv oder negativ, je nachdem

$$\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1} = -p_1, \quad \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial v_2} = -p_2$$

negativ oder positiv sind.

Das ist auch anschaulich; verlangt man nämlich, daß die beiden Körper nach ihrem

elastischen Ausgleiche, bei welchem doch bei festgehaltenem Volumen die Gesamtenergie sinkt, wieder den ursprünglichen Energieinhalt bekommen sollen, so muß man die v komprimieren bzw. ε ausdehnen, je nachdem sie das Bestreben haben, sich auszudehnen oder sich zusammen zu ziehen.

§ 2. I. Um nun die thermischen Vorgänge mit zu berücksichtigen, führen wir einen neuen Parameter ein, den wir Entropie s nennen, und sehen die den Zustand des Körpers nach seinen elastischen und thermischen Eigenschaften hin bestimmende Energiefunktion ε als abhängig von v und s an.

$$\varepsilon = \varepsilon(v, s). \tag{1}$$

Wir werden zunächst, wie in § 1, I, das Gleichgewicht eines Körpers definieren durch das Minimalprinzip:

$$E = \int_{V_0} \varepsilon(v, s) d\tau = \text{Min.}, \tag{2}$$

während

$$\int_{V_0} v d\tau = V, \quad \int_{V_0} s d\tau = S \tag{2'}$$

ist. Wir denken uns also das Gesamtvolumen der Flüssigkeit und die Gesamtentropie gegeben; ob und wie letzteres zu verwirklichen ist, bleibt zunächst dahingestellt.

Bezeichnen wir mit p und $-\vartheta$ zwei konstante Lagrangesche Faktoren, so erhalten wir durch das Nullsetzen der ersten Variation:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = -p, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial s} = \vartheta. \tag{3}$$

p und ϑ identifizieren wir mit den physikalischen Größen Druck und Temperatur, wobei über das Vorzeichen von p das auf S. 573 Gesagte gilt, während ϑ stets positiv sein soll. Da p, ϑ konstant sind, stellen die Gleichungen (3) die Beobachtung dar, daß im Gleichgewicht im Innern von V_0 das spezifische Volumen v konstant ist; auch s ergibt sich als konstant.

Daß E ein Minimum wird, besagen die Ungleichungen:

$$\varepsilon_{vv}\varepsilon_{ss} - \varepsilon^2_{vs} > 0, \quad \varepsilon_{vv} > 0, \tag{4}$$

welche wir im folgenden für jede Flüssigkeit für alle Werte von v, s als erfüllt ansehen. Aus ihnen folgt auch $\varepsilon_{ss} > 0$, so daß wir die (physikalisch leicht deutbaren) Ungleichungen

$$\frac{\partial p}{\partial v} < 0, \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial s} > 0 \tag{4'}$$

erhalten.

Man findet gemäß (2') v, s aus den Gleichungen:

$$v \cdot V_0 = V, \quad s \cdot V_0 = S. \tag{5}$$

II. Da es physikalisch nicht möglich ist, die Gesamtentropie einer Flüssigkeit direkt zu messen, und daher a priori nicht zu sagen ist, wie man ihren Wert vorgeben soll, so werden wir uns nach einem andern, äquivalenten Variationsprinzip umsehen und uns dabei von dem Gedankengange leiten lassen, der uns in § 1 von dem Prinzipe der kleinsten Energie bei gegebenem Volumen zu dem Prinzipe des kleinsten (bzw. größten) Volumens bei gegebenem Energieinhalte geführt hat. Nur werden wir die leicht meßbare Größe V auch fernerhin als gegeben ansehen und in analoger Weise mit E und S verfahren, wie in § 1 mit E und V.

Wir stellen die Frage, wie man in (2') den Wert S vorzuschreiben hat, damit der Minimalwert E_M von E gleich einem vorgegebenen Werte $\overline{E}$ ist, und wir behaupten, daß diese so zu beantworten ist:

Man löse die Gleichung $\varepsilon = \varepsilon(v, s)$ nach s auf: $s = s(\varepsilon, v)$, und betrachte das Variationsprinzip:

$$S = \int_{V_0} s(\varepsilon, v) d\tau = \text{Max.}, \tag{6}$$

während

$$\int_{V_0} \varepsilon d\tau = \overline{E}, \quad \int_{V_0} v d\tau = V; \tag{6'}$$

ist S_M der Maximalwert von S, so leistet dieser Wert von S das oben Verlangte.

Das Nullsetzen der Variationsableitungen von (6) liefert nämlich:

$$\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} = \lambda, \quad \frac{\partial s}{\partial v} = \mu, \tag{7}$$

wo λ, μ 2 Konstante sind. Daraus folgt, daß v, ε im Innern von V_0 konstant sind; sie seien $\overline{v}$, $\overline{\varepsilon}$ und es sei $\overline{s} = s(\overline{\varepsilon}, \overline{v})$.

Aus (6') folgt:

$$\overline{\varepsilon} V_0 = \overline{E}, \tag{8a}$$

$$\overline{v} \cdot V_0 = V \tag{8b}$$

und der Minimalwert S_M wird:

$$\overline{s} \cdot V_0 = S_M. \tag{8c}$$

Sind nun $\overline{\overline{v}}$, $\overline{\overline{s}}$, $\overline{\overline{\varepsilon}} = \varepsilon(\overline{\overline{v}}, \overline{\overline{s}})$ die Lösungen von (2), und wählen wir in (2') $S = S_M$, so genügen diese nach (5) den Gleichungen (8b) und (8c), so daß $\overline{\overline{v}} = \overline{v}$, $\overline{\overline{s}} = \overline{s}$, also auch $\overline{\overline{\varepsilon}} = \overline{\varepsilon}$ wird. Der Minimalwert von E wird:

$$\overline{\overline{\varepsilon}} \cdot V_0 = E_M.$$

Vergleichen wir das mit (8a), so folgt:

$$E_M = \overline{E}.$$

Es bleibt noch zu zeigen, daß es sich in (6) wirklich um ein Maximum handelt. Es ist identisch in ε, v:

$$\varepsilon = \varepsilon(v, s(\varepsilon, v)).$$

Hieraus folgt durch Diff. nach ε, v:

$$s_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon_s}, \quad s_v = -\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_s},$$

$$s_{\varepsilon\varepsilon} = -\frac{\varepsilon_{ss}}{\varepsilon_s^3}, \quad s_{\varepsilon v} = -\frac{\varepsilon_s \varepsilon_{vs} - \varepsilon_{ss}\varepsilon_v}{\varepsilon_1^3}, \tag{9}$$

$$s_{vv} = -\frac{\varepsilon_s^2 \varepsilon_{vv} - 2\varepsilon_v \varepsilon_s \varepsilon_{vs} + \varepsilon_v^2 \varepsilon_{ss}}{\varepsilon_s^3}.$$

Also:

$$s_{\varepsilon\varepsilon} s_{vv} - s^2_{\varepsilon v} = \frac{1}{\varepsilon_s}\left\{\varepsilon_{vv} \cdot \varepsilon_{ss} - \varepsilon^2_{vs}\right\}. \tag{9'}$$

Da nun $\vartheta = \frac{1}{\varepsilon_s} > 0$ vorausgesetzt war, so hat man

$$s_{\varepsilon\varepsilon} < 0, \quad s_{\varepsilon\varepsilon} s_{vv} - s^2_{\varepsilon v} > 0, \tag{10}$$

woraus folgt, daß S_M ein Maximum ist.

Man erkennt, daß die Voraussetzung $\vartheta > 0$ wesentlich zusammenhängt mit dem Satze vom Maximum der Entropie[1]); setzt man diesen voraus, so kann man umgekehrt auf das feste, positive Vorzeichen von ϑ schließen.

Das Variationsprinzip (6) ersetzt also das Prinzip (2) vollständig; wir werden sehen, daß es den Vorteil vor diesem voraus hat, sich den folgenden dynamischen Überlegungen besser anzupassen. Die Größen λ, μ der Formel (7) hängen einfach mit p, ϑ zusammen; man findet:

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{\vartheta} \\ C &= \frac{p}{\vartheta} \end{aligned}\right\} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{aligned} \vartheta &= \frac{1}{\lambda} \\ p &= \frac{\mu}{\lambda} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

III. Wir gehen jetzt, analog wie in § 1, II, dazu über, das thermo-elastische Gleichgewicht zweier Flüssigkeiten, von denen die erste durch die Energiefunktion $\varepsilon_1 = \varepsilon_1(s_1, v_1)$, die zweite durch $\varepsilon_2 = \varepsilon_2(v_2, s_2)$ charakterisiert sei, zu untersuchen. Sind diese durch eine bewegliche, thermisch durchlässige Wand getrennt, so wird, wenn es möglich ist, neben ihrem Gesamtvolumen auch ihre Gesamtentropie zu geben, das Gleichgewicht bestimmt durch das Variationsproblem:

$$E = \int_{V_{01}} \varepsilon_1(v_1, s_1) d\tau_1 + \int_{V_{02}} \varepsilon_2(v_2, s_2) d\tau_2 = \text{Min.}, \tag{12}$$

während:

$$\left.\begin{aligned} \int_{V_{01}} v_1\, d\tau_1 + \int_{V_{02}} v_2\, d\tau_2 &= V, \\ \int_{V_{01}} s_1\, d\tau_1 + \int_{V_{02}} v_2\, d\tau_2 &= S. \end{aligned}\right. \tag{12'}$$

Sind p, ϑ zwei Konstante, so lauten die Gleichgewichtsbedingungen:

Im Innern des 1. Körpers:

$$\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial v_1} = -p, \quad \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial s_1} = \vartheta;$$

Im Innern des 2. Körpers:

$$\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial v_2} = -p, \quad \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial s_2} = \vartheta. \tag{13}$$

Daraus folgt, daß ε_1, v_1, ε_2, v_2 konstant und die Temperaturen und Drucke in beiden Körpern gleich sind.

Da es sich um ein Minimum handelt, so sind für beide Körper die Ungleichungen (4), S. 575, als erfüllt vorauszusetzen.

Nun werden wir, da es wieder als physikalisch unmöglich anzusehen ist, den Wert S der Gesamtentropie vorzugeben, während die Gesamtenergie eher der Messung zugänglich ist, fragen, welchen Wert von S man vorzuschreiben hat, damit der Minimalwert E_M von E gleich einer gegebenen Zahl $\overline{E}$ ist.

Diese Frage beantwortet sich wieder so: Man löse die Gleichungen

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1(s_1, v_1), \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_2(s_2, v_2)$$

nach s_1, s_2 auf, so daß

$$s_1 = s_1(\varepsilon_1, v_1), \quad s_2 = s_2(\varepsilon_2, v_2)$$

wird, und betrachte das Variationsproblem:

$$S = \int_{V_{01}} s_1(\varepsilon_1, v_1) d\tau_1 + \int s_2(\varepsilon_2, v_2) d\tau_2 = \text{Max.}, \tag{14}$$

während

$$\left.\begin{aligned} \int_{V_{01}} \varepsilon_1\, d\tau_1 + \int_{V_{02}} \varepsilon_2\, d\tau_2 &= \overline{E}, \\ \int_{V_{01}} v_1\, d\tau_1 + \int_{V_{02}} v_2\, d\tau_2 &= V \end{aligned}\right\} \tag{14'}$$

ist; der Maximalwert S_M ist der gesuchte Wert von S.

Die Variationsableitungen von (14) liefern:

$$\frac{\partial s_1}{\partial \varepsilon_1} = \lambda, \quad \frac{\partial s_1}{\partial v_1} = \mu,$$

$$\frac{\partial s_2}{\partial \varepsilon_2} = \lambda, \quad \frac{\partial s_2}{\partial v_2} = \mu,$$

woraus die Konstanz von ε_1, ε_2, v_1, v_2, s_1, s_2 und nach § 2, II, (11) die Gleichheit der Drucke und Temperaturen in beiden Gasen folgt.

Deuten wir nun durch Überstreichen die Lösungen des Problems (14) an, so genügen diese den Gleichungen:

$$V_{01}\overline{\varepsilon_1} + V_{02}\overline{\varepsilon_2} = \overline{E} \tag{15a}$$

$$V_{01}\overline{v_1} + V_{02}\overline{v_2} = V \tag{15b}$$

$$p_1(\overline{\varepsilon_1}, \overline{v_1}) - p_2(\overline{\varepsilon_2}, \overline{v_2}) = 0 \tag{15c}$$

$$\vartheta_1(\overline{\varepsilon_1}, \overline{v_1}) - \vartheta_2(\overline{\varepsilon_2}, \overline{v_2}) = 0 \tag{15d}$$

und der Maximalwert wird:

$$V_{01}\overline{s_1} + V_{02}\overline{s_2} = S_M. \tag{15e}$$

1) Vgl. Mach, Prinzipien der Wärmelehre, 238 ff.

Setzen wir nun im Variationsprinzip (12), (12') $S = S_M$, so genügen die Lösungen $\bar{\bar{v}}_1$, $\bar{\bar{s}}_1$, $\bar{\bar{v}}_2$, $\bar{\bar{s}}_2$, $\bar{\bar{\varepsilon}}_1$, $\bar{\bar{\varepsilon}}_2$ den Gleichungen (15b, c, d e), so daß $\bar{v}_1 = \bar{\bar{v}}_1$, etc. Der Minimalwert E_M wird also:

$$V_{01}\bar{\bar{\varepsilon}}_1 + V_{02}\bar{\bar{\varepsilon}}_2 = E_M.$$

Durch Vergleich mit (15a) folgt:

$$E_M = E.$$

Daß es sich im Variationsprinzip (14) wirklich um ein Maximum handelt, geht aus der Ungleichung (9), (9') hervor, wenn man berücksichtigt, daß ϑ_1, ϑ_2 positiv sind.

Offenbar läßt sich dieser Beweis ohne weiteres auf den Fall von beliebig viel aufeinander wirkenden Flüssigkeiten übertragen.

Wir erkennen damit, daß das Prinzip (14) der maximalen Entropie bei gegebenem Volumen und gegebener Energie vollständig äquivalent ist mit dem Prinzip (12) der kleinsten Energie bei gegebenem Volumen und gegebener Entropie.[1])

2. Teil. Thermodynamik.

§ 1. I. Wir gehen nun dazu über, die zeitlichen Veränderungen eines thermoelastischen Systems zu betrachten. Dabei halten wir uns wieder an den konkreten Fall zweier aufeinander wirkender Flüssigkeiten.

Man unterscheidet da stets 2 Arten von Prozessen, reversible oder umkehrbare und irreversible (nicht umkehrbare). Es ist klar, daß in der Natur tatsächlich alle Vorgänge irreversibel und die umkehrbaren nur eine Abstraktion sind. Wir werden daher auch die irreversibeln Vorgänge voranstellen.

Als erste Voraussetzung nehmen wir an, daß es möglich ist, die Gesamtenergie eines Systems von unveränderlichem Volumen zeitlich konstant zu halten; praktisch ist das näherungsweise durch adiathermane Hüllen zu erreichen.

Wir denken uns also das Gesamtvolumen V und die Gesamtenergie E konstant gegeben. Auf die absoluten Werte der Größen kommt es dabei nicht an, nur auf ihre zeitliche Unveränderlichkeit. Bei zwei Gasen haben wir dann

$$V_1 + V_2 = V, \quad E_1 + E_2 = E \qquad (1)$$

zu setzen.

Unter einer „inneren Bedingung" verstehen wir eine entsprechende Gleichung für Teile des Systems; nach unserer 1. Voraussetzung kann aber die Energie eines Teiles nur gegeben werden, wenn gleichzeitig das Volumen des Teiles festgehalten wird. Bei 2 Gasen haben wir also die Möglichkeiten:

$$\left.\begin{aligned} V_1 &= \alpha, \\ E_1 &= \beta, \end{aligned}\right\} (2a) \qquad V_1 = \alpha, \ (2b) \qquad \text{nichts} \ (2c)$$

wo α, β von der Zeit unabhängig sind.

Die erste bedeutet, daß beide Gase in feste adiathermane Hüllen eingeschlossen sind; bei der zweiten ist die Wand an der Grenze beider Gase zwar fest, aber wärmedurchlässig; im dritten Falle haben wir es mit zwei durch einen beweglichen wärmedurchlässigen Kolben zu tun.

Wir verstehen unter „Auslösung" eines Prozesses den plötzlichen Übergang von einer der 3 Systeme innerer Bedingungen zu einem der folgenden; oder, was dasselbe ist, das Weglassen der Bedingung E_1 = konst., oder beider Bedingungen V_1 = konst., E_1 = konst. Es bedeutet nämlich ein solcher Übergang die Ersetzung eines adiathermanen Kolbens durch einen wärmedurchlässigen oder die Lösung des vorher festgeklemmten Kolbens oder beides zugleich, und das sind in der Tat Vorgänge, die man als prozeß-auslösende zu bezeichnen hat.

Wir bestimmen nun den eintretenden Prozeß durch folgendes 1. Prinzip. Tritt in einem Moment Auslösung ein, so gerät das System in Bewegung und erreicht in endlicher Zeit das Gleichgewicht, welches durch das Prinzip der maximalen Entropie für das neue System von Bedingungsgleichungen definiert wird.

Ehe wir die hierdurch definierten vollständigen irreversibeln Prozesse näher untersuchen, wenden wir uns zur Definition der reversibeln. Neben der Auslösung nämlich gibt es eine zweite Art der Änderung der Bedingungen, die darin besteht, daß man die Konstanten V, E, α, β als stetige Funktionen der Zeit ansieht.

Im Anfangszustande sind die Entropiewerte S, S_1, S_2 Funktionen von V, E, α, β; denken wir es uns nun als möglich, die Änderung von V, E, α, β so auszuführen, daß das System in jedem Moment im Gleichgewicht ist, so werden auch S, S_1, S_2 Funktionen der Zeit sein, und man hat für jeden Körper sowie für das ganze System die Identität:

$$\frac{dE}{dt} = -p\frac{dV}{dt} + \vartheta\frac{dS}{dt}. \qquad (3)$$

Man bezeichnet dann

$$\left.\begin{aligned} &A = \int_0^\tau p V' dt \text{ als die von dem betreffenden Körper geleistete Arbeit,} \\ &Q = \int_0^\tau \vartheta S' dt \text{ als die dem betreffenden Körper zugeführte Wärme.} \end{aligned}\right\} \qquad (3')$$

1) Die Äquivalenz dieser beiden Prinzipe ist ausgesprochen von Gibbs, Thermodynamische Studien (deutsch von Ostwald), 67.

Wir definieren nun die reversibeln Prozesse durch das 2. Prinzip. Führt man die Änderung des Gesamt- oder eines Teilvolumens des adiatherman umhüllten Systems langsam genug aus (d. h. nimmt man V oder α als genügend langsam veränderliche gegebene Funktionen der Zeit), so durchläuft das System eine kontinuierliche Folge von Gleichgewichtszuständen bei konstanter Gesamtentropie. Die Änderung der Gesamtenergie bestimmt sich aus der Formel (3'), ist also wegen $\frac{dS}{dt} = 0$ eine bloße Arbeitszufuhr oder -abgabe, während die Teile des Systems auch Wärme austauschen können.

In diesem Prinzip liegt ausgesprochen, daß wir uns auf Systeme beschränken, denen nicht von außen, etwa mit Hilfe chemischer oder elektrischer Wärmequellen, Wärme zugeführt wird. Wir tun das, weil dieses 2. Prinzip ausreicht, um die bei den durch das 1. Prinzip definierten Prozessen in Wärme „verwandelte" Arbeit zu bestimmen.

Um Prozesse zu definieren, welche durch eine mit endlicher Geschwindigkeit vollzogene Änderung der Größen V, α hervorgebracht werden, reichen derartig einfache Prinzipe, die den Zeitbegriff nur in der aller allgemeinsten Weise benutzen, nicht aus. Es werden das Prozesse sein, die man als „partiell irreversibel" bezeichnen kann; ihr Endresultat ist sowohl eine Arbeitsleistung als auch eine Entropievergrößerung. Die Werte dieser Veränderungen aber hängen von den Geschwindigkeiten der Größen V, α ab und können nur auf Grund von vollständigeren Prinzipien, etwa dem Hamiltonschen der Mechanik analogen, exakt beschrieben werden. Wir behalten uns vor, in einer späteren Arbeit ein solches Prinzip anzugeben. Die hier behandelten Prozesse werden dann als Grenzfälle zu behandeln sein.

II. Wir behandeln zunächst den Prozeß der reinen irreversibeln Wärmeleitung zwischen 2 Flüssigkeiten.

Der Anfangszustand ist definiert durch die inneren Bedingungen (2a), und die Auslösung besteht im Weglassen der Bedingung $\varepsilon_1 = \beta$.

Die Gleichgewichtsbedingungen des 1. Teiles liefern für den Anfangszustand zur Bestimmung von v_1, v_2, ε_1, ε_2 die Gleichungen:

$$\begin{aligned} V_{01} \cdot v_1 &= \alpha, & V_{01}\varepsilon_1 &= \beta, \\ V_{01} \cdot v_2 &= V - \alpha, & V_{02}\varepsilon_2 &= E - \beta. \end{aligned} \tag{4}$$

Die Temperaturwerte in beiden Körpern seien ϑ_1, ϑ_2.

Im Endzustande aber bekommen wir, wie leicht zu sehen, die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} V_{01}\bar{v}_1 &= \alpha, & V_{01}\bar{\varepsilon}_1 + V_{02}\bar{\varepsilon}_2 &= E \\ V_{02}\bar{v}_2 &= V - \alpha, & \bar{\lambda}_1 - \bar{\lambda}_2 = 0 \text{ oder } \bar{\vartheta}_1 - \bar{\vartheta}_2 &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Es folgt sofort, daß der Entropiewert $\bar{S}$ im Endzustand größer ist, als der im Anfangszustand, vorausgesetzt, daß nicht schon dort $\vartheta_1 = \vartheta_2$ war.

Ist letzteres nicht der Fall und bezeichnen wir den gemeinsamen Wert von $\bar{\vartheta}_1$ und ϑ_2 mit $\bar{\vartheta}$, so ist leicht zu zeigen, daß $\bar{\vartheta}$ zwischen ϑ_1 und ϑ_2 liegt.

Zu diesem Zwecke leiten wir zwei allgemeine Ungleichungen ab, welche aus den für beide Flüssigkeiten gültigen Ungleichungen (4), S. 575, folgen.

Seien nämlich

$$v_1,\ v_2,\ s_1,\ s_2,\ p_1,\ p_2,\ \vartheta_1,\ \vartheta_2$$

die Gleichgewichtswerte in einem Zustande,

$$\bar{v}_1,\ \bar{v}_2,\ \bar{s}_1,\ \bar{s}_2,\ \bar{p}_1,\ \bar{p}_2,\ \bar{\vartheta}_1,\ \vartheta_2$$

die in einem zweiten, so wählen wir irgend 4, im Intervall $(0, \bar{\omega})$ stetig differentiierbare Funktionen φ_1, φ_2, σ_1, σ_2 eines Parameters ω, die den Bedingungen

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1(0) &= v_1, & \varphi_2(0) &= v_2, & \sigma_1(0) &= s_1, & \sigma_2(0) &= s_2, \\ \varphi_1(\bar{\omega}) &= \bar{v}_1, & \varphi_2(\bar{\omega}) &= \bar{v}_2, & \sigma_1(\bar{\omega}) &= \bar{s}_1, & \sigma_2(\bar{\omega}) &= \bar{s}_2, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

genügen. Wegen der Ungleichungen (4), S. 575, die hier

$$\left.\begin{aligned} &\begin{vmatrix} \frac{\partial p_1}{\partial v_1} & \frac{\partial p_1}{\partial s_1} \\ \frac{\partial \vartheta_1}{\partial v_1} & \frac{\partial \vartheta_1}{\partial s_1} \end{vmatrix} > 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial p_2}{\partial v_2} & \frac{\partial p_2}{\partial s_2} \\ \frac{\partial \vartheta_2}{\partial v_2} & \frac{\partial \vartheta_2}{\partial s_2} \end{vmatrix} > 0, \\ &-\frac{\partial p_1}{\partial v_1} > 0, \ \frac{\partial \vartheta_1}{\partial s_1} > 0, \ -\frac{\partial p_2}{\partial v_2} > 0, \ \frac{\partial \vartheta_2}{\partial s_2} > 0 \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

geschrieben werden können, folgt, daß die quadratischen Formen:

$$-\frac{\partial p_1}{\partial v_1}\varphi_1'^2 + \frac{\partial p_1}{\partial s_1}\frac{\partial \vartheta_1}{\partial v_1}\varphi_1'\varrho_1' + \frac{\partial \vartheta_1}{\partial s_1}\sigma_1'^2$$

$$-\frac{\partial p_2}{\partial v_2}\varphi_2'^2 + \frac{\partial p_2}{\partial s_2}\frac{\partial \vartheta_2}{\partial v_2}\varphi_2'\sigma_2' + \frac{\partial \vartheta_2}{\partial s_2}\sigma_2'^2$$

positiv definiert in den Variabeln φ_1', φ_2', σ_1', σ_2', sind. Da nun durch Differentiation von

$$p_1 = p_1(\varphi_1, \sigma_1),\quad \vartheta_1 = \vartheta_1(\varphi_1, \sigma_1),$$
$$p_2 = p_2(\varphi_2, \sigma_2),\quad \vartheta_2 = \vartheta_2(\varphi_2, \sigma_2)$$

sich ergibt, daß die Ableitungen dieser Formen nach φ_1', σ_1' bzw. φ_2', σ_2' gleich $-2\frac{dp_1}{d\omega}$, $2\frac{d\vartheta_1}{d\omega}$ bzw. $-2\frac{dp_2}{d\omega}$, $\frac{d\vartheta_2}{d\omega}$ sind, so hat man:

$$-\frac{dp_1}{d\omega}\varphi_1' + \frac{d\vartheta_1}{d\omega}\sigma_1' > 0,$$

$$-\frac{dp_2}{d\omega}\varphi_2' + \frac{d\vartheta_2}{d\omega}\sigma_2' > 0.$$

Da das für alle Werte von φ_1', σ_1', φ_2', σ_2' gilt, so hat man für die Differenzenquotienten

$\frac{\varphi_1(\bar\omega) - \varphi_1(0)}{\bar\omega}$ etc. dieselben Ungleichungen, und da $\bar\omega > 0$, so folgt mit Rücksicht auf (6):

$$-\frac{dp_1}{d\omega}(\bar v_1 - v_1) + \frac{d\vartheta_1}{d\omega}(\bar s_1 - s_1) > 0$$

$$\frac{dp_2}{d\omega}(\bar v_2 - v_2) + \frac{d\vartheta_2}{d\omega}(\bar s_2 - s_2) > 0.$$

Integrieren wir das zwischen 0 und $\bar\omega$, so folgt:

$$\left.\begin{array}{l}(p_1 - \bar p_1)(\bar v_1 - v_1) + (\bar\vartheta_1 - \vartheta_1)(\bar s_1 - s_1) > 0 \\ (p_2 - \bar p_2)(\bar v_2 - v_2) + (\bar\vartheta_2 - \vartheta_2)(\bar s_2 - s_2) > 0\end{array}\right\} \quad (8)$$

Ganz entsprechende Ungleichungen bekommt man für die Größen λ, μ, ε, v, wenn man nicht von den Ungleichungen (4), S. 575, sondern von den äquivalenten (10), S. 576, ausgeht; sie lauten:

$$\left.\begin{array}{l}(\bar\lambda_1 - \lambda_1)(\bar\varepsilon_1 - \varepsilon_1) + (\bar\mu_1 - \mu_1)(\bar v_1 - v_1) < 0 \\ (\bar\lambda_2 - \lambda_2)(\bar\varepsilon_2 - \varepsilon_2) + (\bar\mu_2 - \mu_2)(\bar v_2 - v_2) < 0.\end{array}\right\} \quad (9)$$

Diese letzteren wenden wir in unserm Falle an. Aus (4) und (5) folgt hier:

$$\bar v_1 - v_1 = 0, \quad \bar v_2 - v_2 = 0,$$

und wir bekommen mit Rücksicht auf die Beziehungen (11), S. 576, wegen $\bar\vartheta_1 = \bar\vartheta_2 = \bar\vartheta$:

$$\left(\frac{1}{\bar\vartheta} - \frac{1}{\vartheta_1}\right)(\bar\varepsilon_1 - \varepsilon_1) < 0,$$

$$\left(\frac{1}{\bar\vartheta} - \frac{1}{\vartheta_1}\right)(\bar\varepsilon_2 - \varepsilon_2) < 0,$$

oder weil die ϑ stets positiv sind:

$$(\vartheta_1 - \bar\vartheta)(\bar\varepsilon_1 - \varepsilon_1) < 0,$$

$$(\vartheta_2 - \bar\vartheta)(\bar\varepsilon_2 - \varepsilon_2) < 0.$$

Aus (4) und (5) folgt aber:

$$V_{01}\varepsilon_1 + V_{02}\varepsilon_2 = V_{01}\bar\varepsilon_1 + V_{02}\bar\varepsilon_2,$$

$$\frac{\bar\varepsilon_1 - \varepsilon_1}{\bar\varepsilon_2 - \varepsilon_2} = -\frac{V_{02}}{V_{01}} < 0.$$

Da also $\bar\varepsilon_1 - \varepsilon_1$ und $\bar\varepsilon_2 - \varepsilon_2$ stets entgegengesetzte Vorzeichen haben, so gilt dasselbe von $\vartheta_1 - \bar\vartheta$ und $\vartheta_2 - \bar\vartheta$, d. h. $\bar\vartheta$ liegt zwischen ϑ_1 und ϑ_2, *w·r·b·w*.

Damit ist die Haupteigenschaft der Wärmeleitung als Folge aus unserm 1. Prinzip nachgewiesen.

III. Ein zweiter vollständig irreversibler Prozeß kommt zustande, wenn man von dem Endzustande des in II. behandelten Prozesses der Wärmeleitung ausgehend diejenige Auslösung vornimmt, die durch das Weglassen der inneren Bedingung $V_1 = a$ zustande kommt; physikalisch bedeutet das, daß man den vorher festgeklemmten, wärmedurchlässigen Kolben, der die beiden Gase trennt, löst und das System sich selbst überläßt. Es kommt dann nach unserm 1. Prinzip in endlicher Zeit zur Ruhe in der Gleichgewichtslage, die wir im 1. Teil, § 2, III, behandelt haben. Es ist leicht, sich anschaulich klar zu machen, warum die Wärmeleitung durch den Kolben in endlicher Zeit die entstandene Bewegung unter jeden meßbaren Betrag herabdrücken muß. Findet nämlich die Bewegung rascher statt, als der Temperaturausgleich folgen kann, so entstehen bei dem Druckausgleich Temperaturunterschiede, die sich auszugleichen streben, dabei wieder Druckdifferenzen hervorrufen und damit neue Bewegung, so daß das Spiel von neuem beginnt, bis schließlich gleichmäßige Temperatur und gleicher Druck in beiden Gasen herrscht.

In der Anfangslage bestimmen sich ε_1, v_1, ε_2, v_2 aus den Gleichungen (5), S. 578, in der Endlage haben wir:

$$\left.\begin{array}{ll}V_{01}\bar v_1 + V_{02}\bar v_2 = V, & \lambda_1(\bar\varepsilon_1, \bar v_1) = \lambda_2(\bar\varepsilon_2, \bar v_2) \\ V_{01}\bar\varepsilon_1 + V_{02}\bar\varepsilon_2 = E, & \mu_1(\,.\,.\,) = \mu_2(\,.\,.\,) \\ \text{oder} & \\ & \bar p_1 = \bar p_2 \\ & \bar\vartheta_1 = \bar\vartheta_2.\end{array}\right\} \quad (10)$$

Bei diesem Prozeß, der, weil die Temperaturen schon zu Anfang gleich waren, auf einen Druckausgleich herausläuft, wird die Entropie offenbar vergrößert, sofern nicht schon im Anfangszustand $p_1 = p_2$ war.

War dagegen p_1 von p_2 verschieden, so ist leicht zu sehen, daß das Volumen des Körpers mit geringerem Anfangsdruck bei dem Prozesse abnimmt. Um dies zu zeigen, benutzen wir die Ungleichungen (9), S. 579, und die Relationen:

$$\frac{\bar\varepsilon_1 - \varepsilon_1}{\bar\varepsilon_2 - \varepsilon_2} = -\frac{V_{02}}{V_{01}}, \quad \frac{\bar v_1 - v_1}{\bar v_2 - v_2} = -\frac{V_{02}}{V_{01}}.$$

Ersetzen wir mittels dieser in der 2. Ungleichung (9) die Größen $\bar\varepsilon_2 - \varepsilon_2$, $\bar v_2 - v_2$ durch $\bar\varepsilon_1 - \varepsilon_1$, $\bar v_1 - v_1$, und lassen die positive Größe $\frac{V_{02}}{V_{01}}$ weg, so haben wir, wenn wir

$$\lambda = \lambda_1 = \lambda_2, \quad \bar\lambda = \bar\lambda_1 = \bar\lambda_2, \quad \bar\mu = \bar\mu_1 = \bar\mu_2$$

setzen:

$$(\bar\lambda - \lambda)(\bar\varepsilon_1 - \varepsilon_1) + (\bar\mu - \mu_1)(\bar v_1 - v_1) < 0$$

$$-(\bar\lambda - \lambda)(\bar\varepsilon_1 - \varepsilon_1) - (\bar\mu - \mu_2)(\bar v_2 - v_2) < 0,$$

woraus folgt:

$$(\mu_2 - \mu_1)(\bar v_1 - v_1) < 0;$$

da nun

$$\mu_2 - \mu_1 = \frac{1}{\vartheta}(p_2 - p_1)$$

und

$$\vartheta > 0$$

ist, so haben wir

$$(p_2 - p_1)(\bar{v}_1 - v_1) < 0, \qquad (11)$$

woraus die Behauptung abzulesen ist.

Dagegen kann man nicht schließen, daß die Endtemperatur ϑ höher ist als die Anfangstemperatur $\bar{\vartheta}$, obwohl doch bei dem Prozesse offenbar Arbeit in Wärme verwandelt wird. Wir wollen nun die Arbeitsmenge berechnen, die man durch denjenigen reversibeln Prozeß aus dem System gewinnen kann, welcher dieselben Volumveränderungen bewirkt, wie unser irreversibler Prozeß. Man hat nämlich für diesen:

$$E' = -p_1 V_1' - p_2 V_2'$$
$$= (p_2 - p_1) V_1',$$

weil

$$V_1' + V_2' = 0.$$

Daraus folgt für die gesamte Änderung von E:

$$-A = \int_{v_1 V_{01}}^{\bar{v}_1 V_{01}} (p_2 - p_1)\, dV,$$

wobei ε_1, ε_2, v_2 durch die 3 Gleichungen

$$V_{01}\varepsilon_1 + V_{02}\varepsilon_2 = E, \quad V_{01}v_1 + V_{02}v_2 = V,$$
$$\vartheta_1(\varepsilon_1, v_1) - \vartheta_2(\varepsilon_2, v_2) = 0$$

als Funktionen von $V_1 = V_{01} v_1$ zu berechnen sind. Es ist dies ein Prozeß, bei dem reversible Wärmeleitung stattfindet.

Mittels Formel (11) erkennt man leicht, daß A stets positiv ist, d. h. das System stets Arbeit abgibt.

Das ist der Arbeitsvorrat, der bei dem irreversibeln Prozeß in Wärme umgesetzt wird.

IV. Läßt man, von dem Bedingungssystem a) ausgehend, gleichzeitig beide inneren Bedingungen $V_1 = \alpha$, $E_1 = \beta$ weg, so bekommt man einen irreversibeln Prozeß, dessen Resultat offenbar derselbe Zustand ist, der durch sukzessives Ablaufen der beiden in II und III behandelten Prozesse erreicht wird. Bei ihm wird also Wärme geleitet und Arbeit in Wärme verwandelt, und es tritt immer Entropieerhöhung ein, sofern der Endzustand vom Anfangszustand überhaupt verschieden, d. h. nicht schon zu Anfang $p_1 = p_2$, $\vartheta_1 = \vartheta_2$ ist. Ehe man durch Auslösung einen vollständig irreversibeln Prozeß in Gang setzt, kann man mit Hilfe reversibler Prozesse den Anfangszustand verändern; z. B. kann man zuerst Druckgleichgewicht herstellen und dann einen irreversibeln Prozeß einleiten. Man kann also die Ausgangskonstanten verändern und bekommt dann entsprechend verschiedene Prozesse; bei zwei Körpern aber werden diese immer von einem der 3 geschilderten Typen sein, und bei mehr Körpern wird Analoges gelten.

Bei allen hier behandelten Prozessen kann die Entropie des ganzen Systems niemals abnehmen. Bei den reversibeln bleibt sie konstant, bei den irreversibeln nimmt sie zu.

Die gewöhnliche Theorie der reversibeln Prozesse, die in dem Satze von der beschränkten Verwandelbarkeit von Wärme in Arbeit durch Kreisprozesse gipfelt, bekommt man auch bei unserer beschränkten Definition der reversibeln Prozesse, die das Vorhandensein äußerer Wärmequellen ausschließt, leicht durch Betrachtung eines Systems von Körpern, unter denen einer den Kreisprozeß auszuführen hat. Man findet, daß der Wirkungsgrad niemals größer ist als die Größe $\frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\vartheta_2}$, welche nur von dem höchsten und niedrigsten Temperaturwert, der bei dem Kreisprozeß erreicht wird, abhängt.

Unsere Resultate können wir so zusammenfassen. Man kann den Clausiusschen Satz vom beständigen Wachsen der Entropie so formulieren, daß er geeignet ist, den Ablauf aller vollständig irreversibeln Prozesse, d. h. solcher, die ohne anderes als auslösendes äußeres Eingreifen in abgeschlossenen Systemen von selbst ablaufen, zu bestimmen, sofern man kein vollständiges Bild des Vorganges in seiner Abhängigkeit von der Zeit, sondern nur summarisch sein Endresultat zu wissen verlangt.

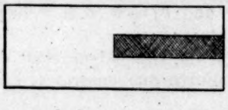
Cambridge und Karlsruhe, physikalisches Institut, Mai 1907.

(Eingegangen 11. Juli 1907.)

Die Lichtemission von Luft und Helium unter dem Einfluß der α-Strahlen.

Von J. Stark und F. Giesel.

1. Die Leuchtweite der α-Strahlen in Luft. — Zu den nachstehenden Beobachtungen wurde ein Poloniumpräparat verwendet. In die zwei Seiten einer 4 cm langen, 1,5 cm breiten, 1,5 mm dicken planparallelen Wismutplatte war je eine 0,2—0,3 mm tiefe, 4 mm breite, 2 cm



lange Rinne geschnitten, wie es die Figur zeigt. Auf dem Boden dieser zwei Rinnen wurde Polonium niedergeschlagen; über die Darstellung des Poloniums wird an anderer Stelle noch berichtet werden. Die Luft an diesem Poloniumpräparat riecht deutlich nach Ozon. Wurde die Polonium-Wismutplatte zwischen zwei 3,5 cm lange, 2 cm breite, 2,2 cm voneinander entfernte metallisch miteinander verbundene Zink-

platten symmetrisch gestellt, so erzeugten 440 Volt Spannungsdifferenz zwischen den Zinkplatten und der Wismutplatte eine elektrische Strömung von $1,3 \cdot 10^{-6}$ Ampere durch die von den α-Strahlen ionisierte Luft.

Beobachtet man das charakterisierte Polonium-Präparat im Dunkeln mit ausgeruhtem Auge, so sieht man rings um das Präparat in einem kugelförmigen Volumen die Luft leuchten.[1]) Das schwach leuchtende Sphäroid erscheint von einem dunkeln Streifen durchzogen, wenn man die Schmalseite des Präparates anvisiert.

Die das Präparat umgebende leuchtende Kugel haben wir mit einem Rapid-Aplanat von Busch (Öffnungsverhältnis 1 : 8) photographiert. Die Exposition in einem dunklen Zimmer dauerte 24 Stunden. Hierbei wurde das Präparat von einer kleinen Holzklammer gehalten, es war vertikal gestellt mit der Schmalseite gegen das Objektiv. Nach Schluß der Exposition wurde das Präparat durch einen Millimeter-Maßstab ersetzt; dieser wurde darauf photographiert, dadurch wurde für die während der Exposition vorhandene Einstellung als Verhältnis von Objekt- zu Bildgröße die Zahl 4,05 ermittelt.

An der erhaltenen Photographie des leuchtenden Luftsphäroids fällt erstens auf, daß die Schwärzung von innen nach außen abnimmt; dies mag daher rühren, daß die leuchtenden Schichtdicken (Sekanten des Sphäroids) von innen nach außen abnehmen. Zweitens fällt auf, daß die Grenze zwischen den Sphäroidhälften, welche durch die Schmalseite der Wismutplatte gegeben wird, ganz scharf erscheint; auch setzt sich oberhalb und unterhalb der mit Polonium belegten Rinnen der Schattenraum mit scharfen Grenzen fort. Aus dieser Erscheinung ist zu folgern, daß die α-Strahlen in Luft keine merkliche Zerstreuung erfahren, sondern daß sie geradlinig verlaufen, ferner, daß die sekundären Kathodenstrahlen, welche von den α-Strahlen in Luft hervorgebracht werden, entweder nicht an der Erzeugung der Lichtemission beteiligt sind, oder sehr stark durch Luft von atmosphärischem Druck absorbiert werden. Es ist in Wirklichkeit das letztere der Fall; wie nämlich von P. Ewers[2]) gezeigt wurde, besitzen die sekundären Kathodenstrahlen, welche von den α-Strahlen in einem materiellen Medium erzeugt werden, nur eine Geschwindigkeit von ungefähr $3 \cdot 10^8$ cm $\cdot$ sec^{-1} und sind darum in atmosphärischer Luft stark absorbierbar.

1) Über die Lichtemission von Gasen vor radioaktiven Substanzen hat R. Pohl (Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 100, 1907) einen wertvollen Bericht gegeben.

2) P. Ewers, diese Zeitschr. **7**, 148, 1906.

Die Strecke, auf welcher die α-Strahlen in Luft Leuchten erregen, ist gleich dem auf der Poloniumrinne senkrecht stehenden Halbmesser des leuchtenden Sphäroids. Im photographischen Bild wurde dieser Halbmesser zu $(0{,}95 \pm 0{,}025)$ cm bestimmt. Gemäß der Verkleinerung 4,05 : 1 beträgt demnach die „Leuchtweite" der α-Strahlen in Luft $(3{,}85 \pm 0{,}1)$ cm. Die „Ionisierungsweite" der α-Strahlen in Luft beträgt nach P. Curie[1]) 4 cm, nach O. Wigger[2]) 3,9 cm, nach B. Kučera und B. Mašek[3]) 4,1 cm, nach M. Levin[4]) 3,85 cm. Gemäß der Erklärung, welcher der eine[5]) von uns für den Ursprung des Leuchtens von Gasen unter dem Einfluß der α- und β-Strahlen gegeben hat, muß die Ionisierungsweite gleich der Leuchtweite sein.

2. Spektralanalyse der Lichtemission der Luft. — Nachdem Sir William und Lady Huggins[6]) die Emission des Bandenspektrums des Stickstoffs an Radiumbromid entdeckt hatten, wiesen F. Himstedt und G. Meyer[7]) darauf hin, daß diese Emission noch in größerem Abstand von dem Radiumsalz statthat. B. Walter[8]) zeigte, daß Stickstoff auch unter dem Einfluß der α-Strahlen des Poloniums sein Bandenspektrum emittiert; als Resultat seiner Beobachtungen formuliert er den Satz, daß „das Spektrum des vom Radium erregten Stickstofflichtes mehr mit dem Spektrum des negativen, das Spektrum des vom Polonium erregten Stickstofflichtes dagegen mehr mit dem Spektrum des positiven Lichtes einer mit verdünnter Luft gefüllten Geißlerschen Röhre übereinstimmt". Es sei hierzu von vornherein bemerkt, daß das Spektrum des Stickstofflichtes, welches die α-Strahlen erregen, nicht mit demjenigen der positiven Lichtsäule, sondern mit demjenigen der Kanalstrahlen übereinstimmt.

Zur Analyse des von den α-Strahlen unseres Poloniumpräparates in Luft und Helium erregten Leuchtens diente ein kleiner Fueßscher Quarz-Spektrograph[9]); seine Objektive besitzen

1) P. Curie, C. R. **130**, 75, 1900.

2) O. Wigger, Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 391, 1905.

3) B. Kučera u. B. Mašek, diese Zeitschr. **7**, 337, 630, 650, 1906.

4) M. Levin, Phil. Mag. **12**, 141, 1906.

5) J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 147, 1905; diese Zeitschr. **7**, 892, 1906; **8**, 397, 1907.

6) Sir William u. Lady Huggins, Proc. Roy. Soc. **72**, 196, 409, 1903; **76**, 488, 1905; **77**, 130, 1905.

7) F. Himstedt u. G. Meyer, diese Zeitschr. **6**, 688, 1905; **7**, 762, 1906.

8) B. Walter, Ann. d. Phys. **20**, 327, 1906.

9) Der Spektrograph ist mir von Herrn Dr. H. Hauswaldt (Magdeburg) zur Verfügung gestellt worden; diesem bin ich für die weitgehende Unterstützung meiner spektralanalytischen Untersuchungen zu großem Dank verbunden.

J. Stark.

eine Brennweite von 15 cm; es wurde bei den Expositionen das Öffnungsverhältnis 1:15 gewählt. In Luft wurde die Polonium-Wismutplatte horizontal unmittelbar vor den 0,1 mm weiten Spalt gestellt, so daß die Breitseiten der Platte senkrecht zum Spalt standen und die Mittellinien der mit Polonium belegten Rinnen parallel der Achse des Kollimatorobjektivs waren. Die gekrümmte Kassette wurde mit einem Agfa-Planfilm beschickt; exponiert wurde 87 Stunden. In dem erhaltenen spektrographischen Bild treten zwei Reihen von untereinander liegenden Spektrallinien auf, sie sind durch einen 1,5 mm breiten Streifen getrennt, in den sich die Spektrallinien nicht fortsetzen. Diese Zweiteilung der Spektrallinien bietet auch bei sehr schwachen Schwärzungen eine Kontrolle dafür, daß nicht ein Fehler der photographischen Schicht mit einer Spektrallinie verwechselt wird.

Die nachstehende Tabelle I enthält die in dem Spektrogramm erscheinenden Wellenlängen von Bandenkanten des Stickstoffs und ihre relativen Intensitäten. Linien des Sauerstoffes oder Stickstoffes (Funkenspektrum) sind in dem Spektrogramm nicht sichtbar. Wie die Tabelle zeigt, bringen die α-Strahlen in Stickstoff neben dessen positiven auch dessen negative Banden zur Emission und zwar die letzteren in etwas größerer Intensität als die unmittelbar benachbarten positiven Banden.

Tabelle I.

(* bezeichnet die erste Bande einer Bandengruppe.)

Wellenlänge	Intensität	Bemerkung
2977	0,5	Positiv
3116	0,5	"
3136	0,5	"
*3159	3	"
3267	0,5	"
3284	0,5	"
3339	0,5	"
*3371	6	"
3469	0,5	"
3500	0,5	"
3537	1	"
*3577	4	"
3671	0,5	"
3710	0,5	"
3755	1	"
*3805	2	"
*3914	3	Negativ
3998	1	Positiv
*4059	1	"
4141	0,5	"
4201	0,5	"
*4278	1	Negativ
*4344	0,5	Positiv

3. Spektralanalyse der Lichtemission des Heliums. — In eine 2 cm weite, 4,5 cm lange Glasröhre wurden zwei halbe Kreiszylinder aus dünnem Stahlblech eingepaßt. Zwischen sie wurde die Polonium-Wismutplatte geschoben. Auf das eine Ende der Röhre war eine Quarzplatte aufgekittet; dicht an dieser saßen die Enden der aktivierten Rinnen. Die Röhre wurde, nachdem sie mit Helium gefüllt war, so vor den Spalt des Quarzspektrographen gestellt, daß die Quarzplatte dicht vor dem Spalt sich befand und die aktivierten Rinnen senkrecht zu diesem vor seiner Mitte standen, wie es bei der Exposition in Luft der Fall war. Das Helium wurde aus Cleveït durch Erhitzen dargestellt, verdünnt durch ein mit Kohle gefülltes, in flüssige Luft tauchendes Gefäß geleitet nach einer kleinen Pumpe; mit deren Hilfe wurde es in die Glasröhre komprimiert. Durch mehrmaliges Einpumpen wurde der Druck des Heliums auf ungefähr 77 cm gesteigert. Für die Darstellung, Reinigung und Einfüllung des Heliums sind wir Hrn. Dr. Rau zu Dank verpflichtet.

Die Expositionsdauer betrug 9 Tage. Das nach dieser Zeit erhaltene Spektrogramm zeigt wieder die bereits besprochene Zweiteilung der Spektrallinien. Wenn man das erhaltene lichtschwache Spektrogramm auf ein Spektrogramm, das von der positiven Lichtsäule einer Heliumröhre erhalten wurde, in der Weise legt, daß die zwei Planfilms sich decken (die zwei Films hatten die gleiche Lage in der Kassette), so koinzidieren sämtliche Linien, welche die α-Strahlen zur Emission brachten, mit Linien des Heliums. Auf diese Weise wurden die Heliumlinien der Tabelle II im Spektrogramm der α-Strahlen identifiziert.

Tabelle II.

Wellenlänge	Intensität
3705	0,5
3819	1
3889	2
4026	0,5
4472	4

Außer den vorstehenden Linien sind noch einige andere Heliumlinien in dem Spektrogramm angedeutet, jedoch so schwach, daß ihre Identifizierung nicht sicher ist. Der Nachweis der fünf obigen Linien genügt indes zur Feststellung der Tatsache, daß die α-Strahlen auf ihrem Weg durch Helium dieses zur Emission seines Linienspektrums erregen, wie es der eine[1]) von uns vermutet hat.

1) J. Stark, diese Zeitschr. 8, 397, 1907.

F. Himstedt und G. Meyer[1]) haben bereits einen Versuch über die Lichtemission des Heliums an Radiumbromid angestellt; sie befestigten Radiumbromidkörnchen in dem Spalt eines Quarzspektrographen; das Radium und der Spalt befanden sich in Helium von 57 cm Druck; exponiert wurde 7—10 Tage. Als Resultat ihrer Beobachtung teilte Herr G. Meyer in einem Vortrag folgendes mit:

„In dem Spektrogamm erscheinen außer dem kontinuierlichen Spektrum drei schwache, das ganze Feld durchziehende Linien, deren stärkste annähernd die Wellenlänge 403 hat, also unter den Bedingungen des Versuchs wohl als die Heliumlinie 402,6 anzusprechen ist. Die geringe Intensität der anderen Linien gestattete keine Schätzung der Wellenlänge." — In der Diskussion, die sich an den Vortrag anschloß, bemerkte Herr C. Runge folgendes:

„Die Vermutung, daß Sie eine Heliumlinie photographiert haben, halte ich für unwahrscheinlich, wenn Sie nicht auch die anderen Heliumlinien photographiert haben. Das da ist die dritte Linie der Serie, die von D_3 abgeht. Wenn Sie 4472 nicht bekommen haben, haben Sie wohl auch 4026 nicht bekommen. Wenn Sie das Linienspektrum des Heliums bekommen hätten, wäre es sehr interessant; aber aus einer einzigen, sehr schwachen herausgegriffenen Linie können Sie das nicht schließen." — Ob der Unterschied zwischen den Beobachtungen der Herren Himstedt und Meyer und den unsrigen in der Verschiedenheit der radioaktiven Substanzen (Radium und Polonium) oder in einer anderen Ursache begründet ist, vermögen wir nicht zu entscheiden.

4. **Die spektralanalytische Analogie zwischen den Kanalstrahlen und den α-Strahlen.** — Die Angaben in der Tabelle III über die Intensität der Stickstoffbanden in der positiven Lichtsäule, negativen Glimmschicht und im Kanalstrahlenraum sind einer Arbeit

Tabelle III.

Ort der Emission	Intensität	
	d positiv. Banden	d. negativ. Banden
Positive Lichtsäule . .	stark	Null
Negative Glimmschicht	stark	stark
Kanalstrahlenraum . .	mittelstark	stark
α-Strahlenraum	mittelstark	stark

von W. Hermann[2]) entnommen. Wie die Tabelle ersehen läßt, ist die Emission der Stickstoffbanden durch die α-Strahlen nicht mit derjenigen durch die positive Säule zu vergleichen; denn in dieser fehlen die negativen Banden, während sie in den α-Strahlen intensiv sind. **Die Emission des Bandenspektrums des Stickstoffs durch die α-Strahlen ist vielmehr analog derjenigen durch die Kanalstrahlen.**

Wie der eine von uns an mehreren Stellen dargelegt hat (insbesondere diese Zeitschr. **8**, 397, 1907), bringen die Kanalstrahlen in einem jeden Gas dessen Serienlinien in ruhender Intensität zur Emission. Die Tabelle IV läßt erkennen, daß auch in dieser Hinsicht eine Analogie

Tabelle IV.

Gas	Ruhende Intensität der Serienlinien	
	in den Kanalstrahlen	in den α-Strahlen
Stickstoff . .	gering	nicht beobachtet
Sauerstoff . .	gering	nicht beobachtet
Helium . . .	groß	beträchtlich

zwischen den Kanalstrahlen und den α-Strahlen besteht.

Die Kanalstrahlen bringen nicht bloß das Gas, welches sie durchlaufen, zur Emission seines Bandenspektrums und seiner ruhenden Serienlinien, sondern sie emittieren selbst auch Serienlinien in bewegter Intensität[1]) (Doppler-Effekt). Gemäß der Analogie zwischen den Kanal- und den α-Strahlen ist zu vermuten, daß auch die α-Strahlen nicht bloß die von ihnen durchlaufenen Gasmoleküle zur Lichtemission anregen, sondern auch selbst Licht emittieren, dessen Spektrallinien den Dopplereffekt zeigen. In der Tat haben wir bereits einen experimentellen Anhalt dafür gewonnen, daß den α-Strahlen selbst eine Lichtemission eigen ist. Doch sind die Versuche in dieser Richtung noch im Gange.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Braunschweig ausgeführt; seinem Vorstand, Herrn Prof. Dr. J. Zenneck, sagen wir für Überlassung von Räumen auch an dieser Stelle besten Dank.

1) Anmerkung: Im Anschluß an die obigen experimentellen Resultate über die Lichtemission durch die α-Strahlen sei an die Hypothesen erinnert, welche der eine von uns über die Ursachen der Emission der Banden- und Serienlinien aufgestellt hat. Nach ihnen wird das Bandenspektrum bei der totalen oder partiellen Wiedervereinigung des negativen Elektrons mit seinem positiven Atomrest, also bei dem Eintritt negativer Elektronen in positive Atomionen emittiert. Die Ursache der Emission der ruhenden Serienlinien ist die Deformation positiver Atomionen infolge des Austrittes negativer Elektronen aus den Atomen bei der Ionisierung. Die Ursache der Emission bewegter Intensität der Serienlinien ist die Deformation, welche schnelle Atomionen beim Durchgang durch die Wirkungssphären anderer materieller Teilchen erfahren.

Greifswald und Braunschweig, Juli 1907.

(Eingegangen 2. August 1907.)

1) F. Himstedt u. G. Meyer, diese Zeitschr. **7**, 762, 1906.

2) W. Hermann, diese Zeitschr. **7**, 567, 1906.

BESPRECHUNGEN.

W. Felgenträger, Theorie, Konstruktion und Gebrauch der feineren Hebelwage. gr. 8. VI und 310 S. mit 125 Figuren. Leipzig, B.G. Teubner. 1907. In Leinen gebunden M. 8.—

Eine ausgezeichnete kritische Darstellung, die allen an feineren Wägungen Interessierten angelegentlich empfohlen werden kann, insbesondere aber auch geeignet sein wird, bei genügender Beachtung seitens der Fabrikanten die Neukonstruktionen auf dem Gebiete des Wagenbaues vorteilhaft zu beeinflussen.

E. Bose.

(Eingegangen 11. Juni 1907.)

H. Hahn, Physikalische Freihandversuche. Unter Benutzung des Nachlasses von B. Schwalbe. II. Teil: Eigenschaften der Flüssigkeiten und Gase. gr. 8. VII u. 293 S. mit 569 Fig. Berlin, Otto Salle. 1907. M. 5.—

Der erste Teil der Freihandversuche ist vor Jahresfrist hier[1]) eingehend besprochen worden. Der nunmehr erschienene zweite Teil rechtfertigt durchaus das Lob, das seinerzeit dem ersten Teile gespendet wurde und das ganze Werk kann allen Physiklehrern auch sonst jeglichen Interessenten angelegentlich empfohlen werden.

E. Bose.

1) Diese Zeitschr. **7**, 279, 1906.

(Eingegangen 11. Juni 1907.)

W. Ramsay, Die Gase der Atmosphäre und die Geschichte ihrer Entdeckung. 3. Auflage. Ins Deutsche übertragen von M. Huth. gr. 8. VI u. 160 S. mit 8 Abbildungen. Halle a. S., Wilh. Knapp. 1907. M. 5.—

Jedem einigermaßen Sachkundigen sagt der Name des Verfassers, daß der Gegenstand des Buches von keinem besser Orientierten behandelt werden konnte und so genügt hier völlig der bloße Hinweis mit dem Bemerken, daß die deutsche Bearbeitung des Ramsayschen Werkes als wohlgelungen zu bezeichnen ist.

E. Bose.

(Eingegangen 11. Juni 1907.)

Bulletin of the Bureau of Standards. Band II. (Department of Commerce and Labor.) Washington, Government Printing Office. 1907.

Der nunmehr vollständig vorliegende 2. Band der Mitteilungen aus dem Bureau of Standards enthält, wie nicht anders zu erwarten, eine Fülle wertvoller Arbeiten aus den verschiedensten Gebieten der Physik. Es bedarf nicht mehr als dieses Hinweises.

E. Bose.

(Eingegangen 11. Juni 1907.)

Smithsonian Institution: Annual report of the —. Showing the operations, expenditures and condition of the Institution for the year ending June 30, 1905. gr. 8. LIV u. 576 S. mit zahlreichen Abbildungen und Tafeln. Washington, Government Printing Office. 1906.

Der Jahresbericht der Smithsonian Institution über das Jahr 1905 bildet wieder einen stattlichen Band mit zahlreichen vorzüglichen und reich ausgestatteten Aufsätzen aus den verschiedensten Gebieten menschlichen Wissens.

E. Bose.

(Eingegangen 11. Juni 1907.)

Tagesereignisse.

Der im vorigen Jahre in Darmstadt verstorbene Mathematiker Dr. Paul Wolfskehl hat der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften durch testamentarische Verfügung ein Kapital von 100000 Mark vermacht, das die Gesellschaft demjenigen zuerkennen soll, der den Beweis des Fermatschen Satzes durchführt, daß die Gleichung $x^n + y^n = z^n$ ($n > 2$) niemals in ganzen Zahlen auflösbar sei. Bis zur Lösung des Problems sollen die Zinsen des Kapitals zu Zwecken der mathematischen Wissenschaften verwendet werden.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: an der Technischen Hochschule Aachen Dr. K. Bornemann für physikalische Chemie, speziell theoretische Metallurgie.

Ernannt: der Chefingenieur an der Braunschweigischen Maschinenbauanstalt Oskar Brünig zum Dozenten für elektromechanische Konstruktionen an der Technischen Hochschule Braunschweig, der Privatdozent für wissenschaftliche Photographie an der Technischen Hochschule Braunschweig Dr. Hans Harting zum Kaiserlichen Regierungsrat und hauptamtlichen Mitgliede des Kaiserlichen Patentamtes in Berlin.

Verliehen: dem Privatdozenten für theoretische Physik an der Universität Göttingen Dr. Max Abraham der Titel Professor.

Gestorben: der Direktor des Astrophysikalischen Observatoriums in Potsdam Professor Dr. Hermann Carl Vogel.

Gesuche.

Am physikalischen Institut der Universität Gießen ist zum 1. Oktober die Stelle des dritten

Assistenten

zu besetzen. Bewerbungen sind zu richten an den Direktor des Instituts Prof. **W. König**, Gießen.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Emil Bose in Oliva bei Danzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.